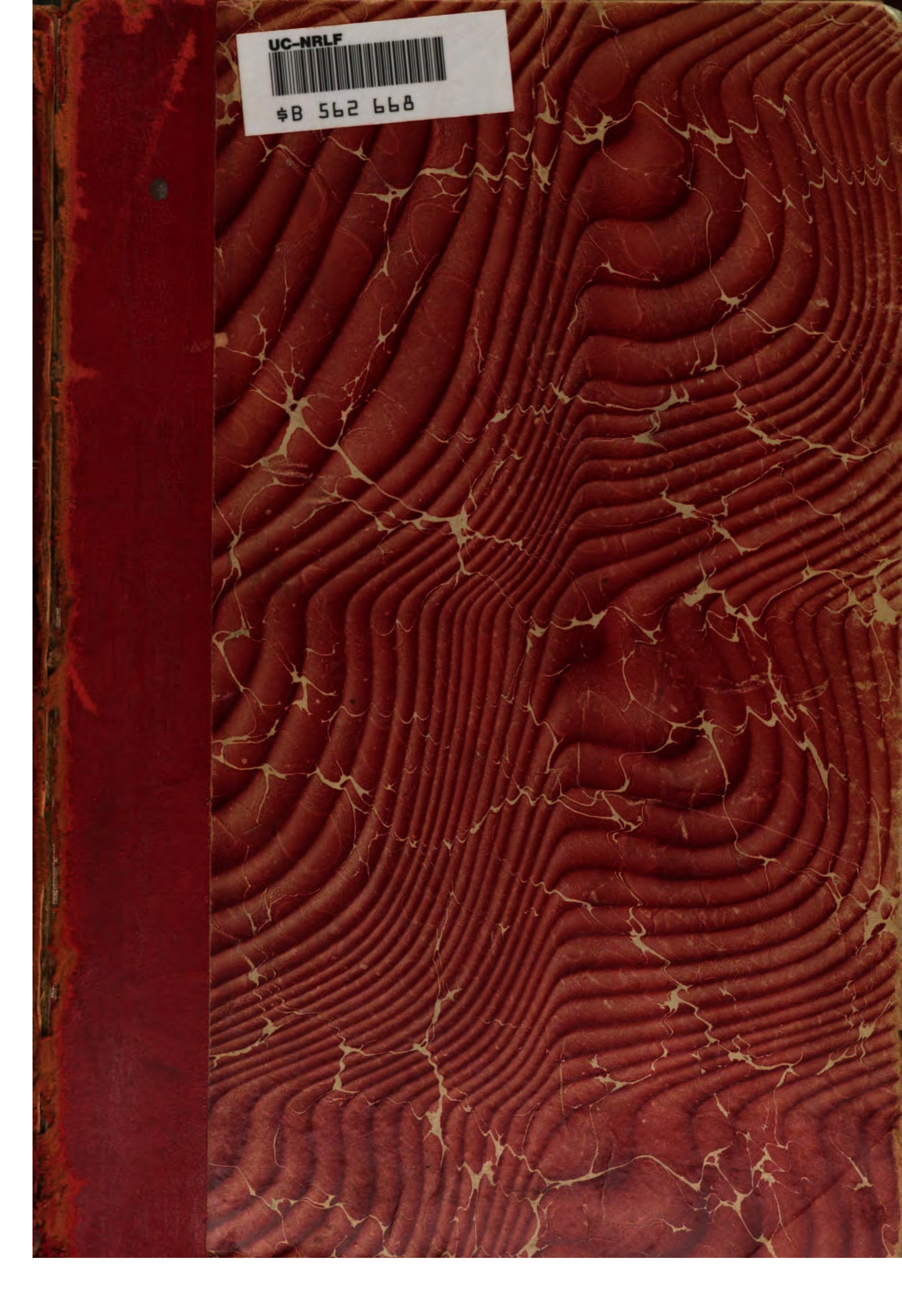
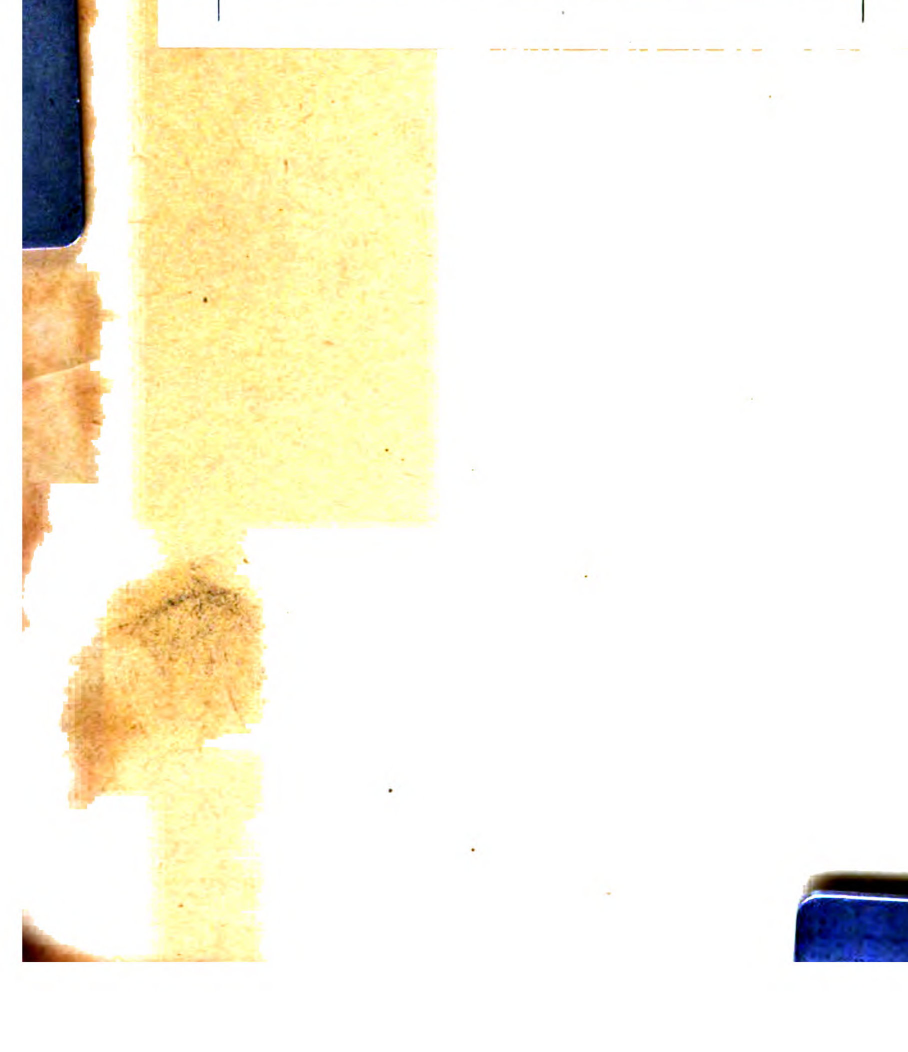
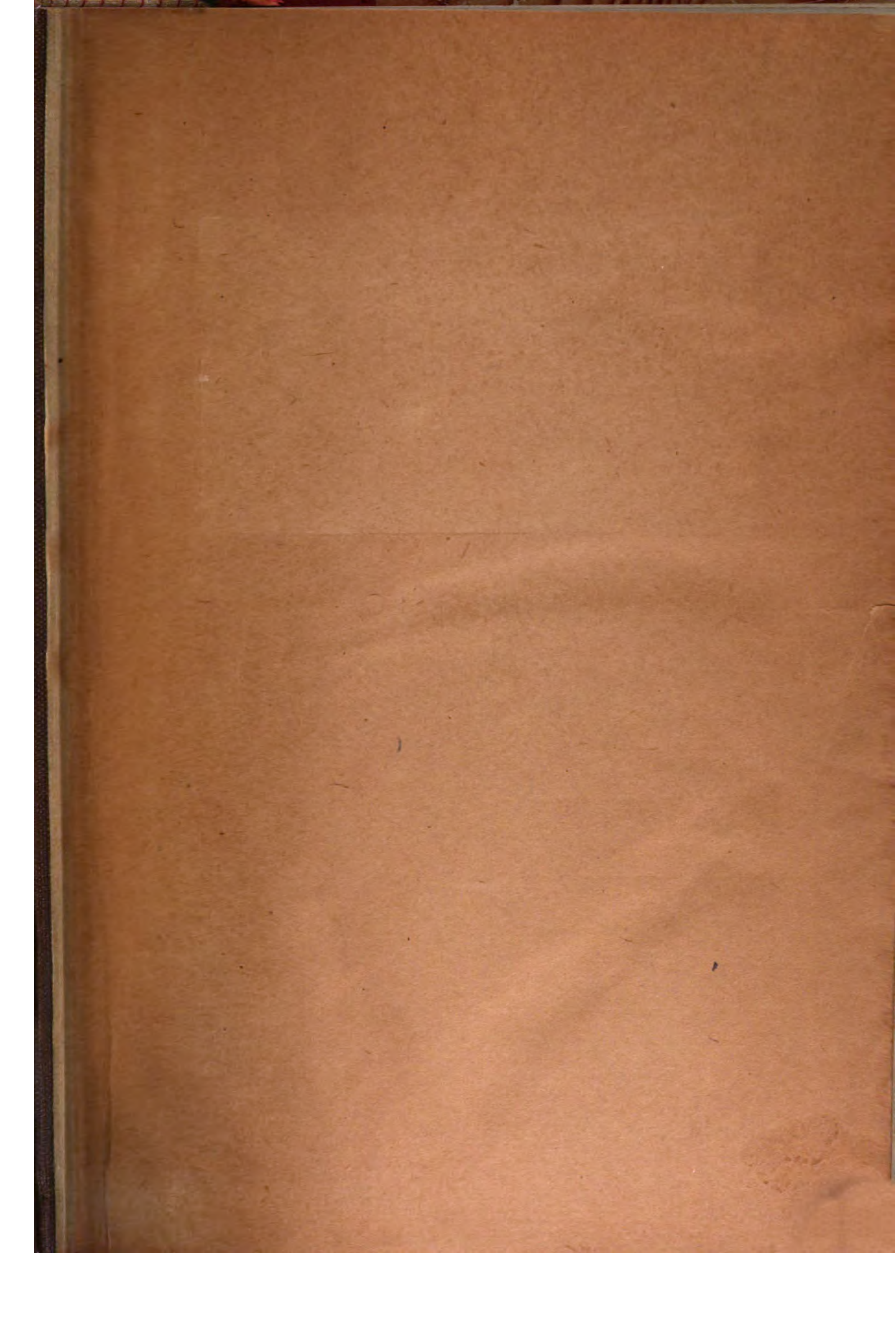
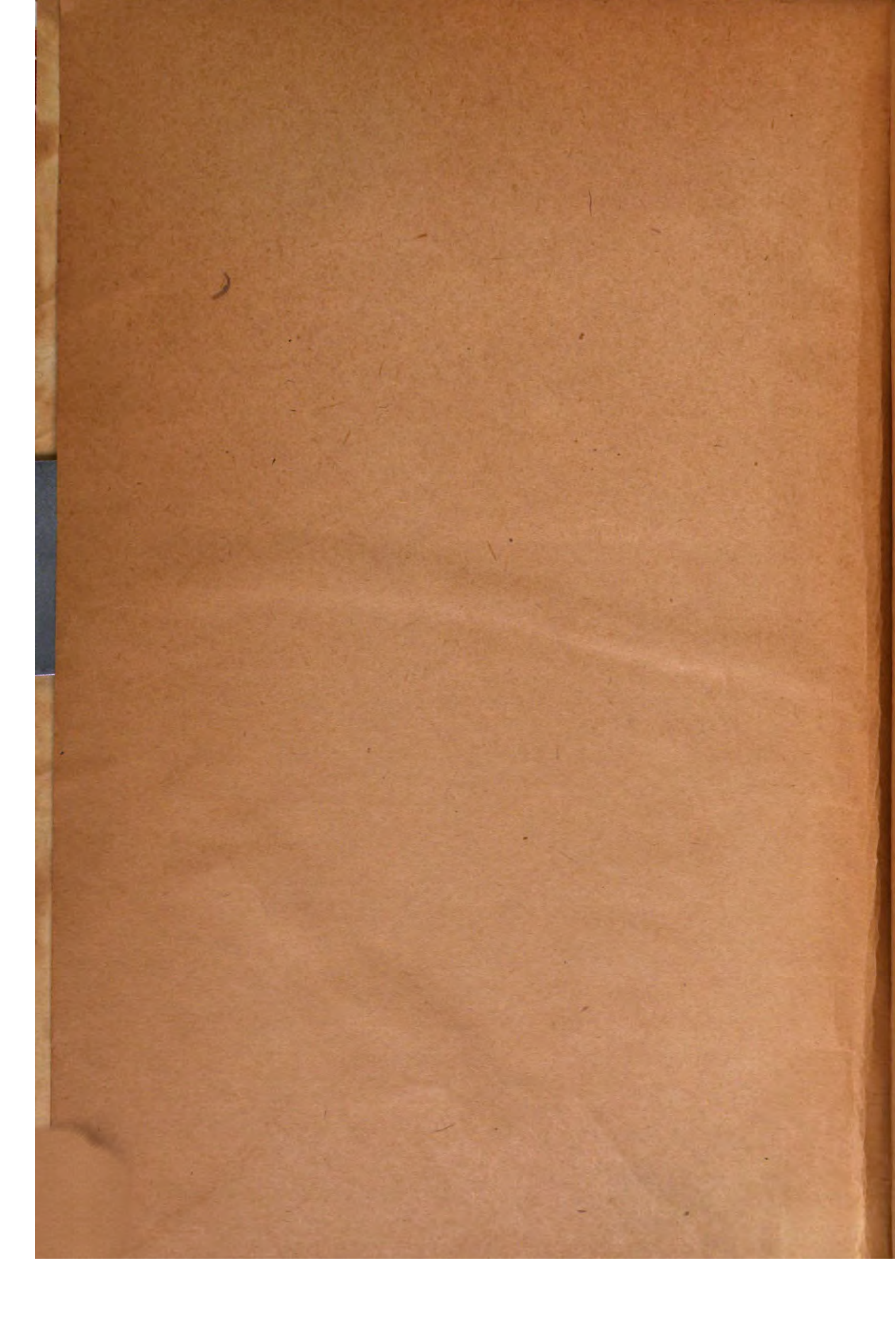
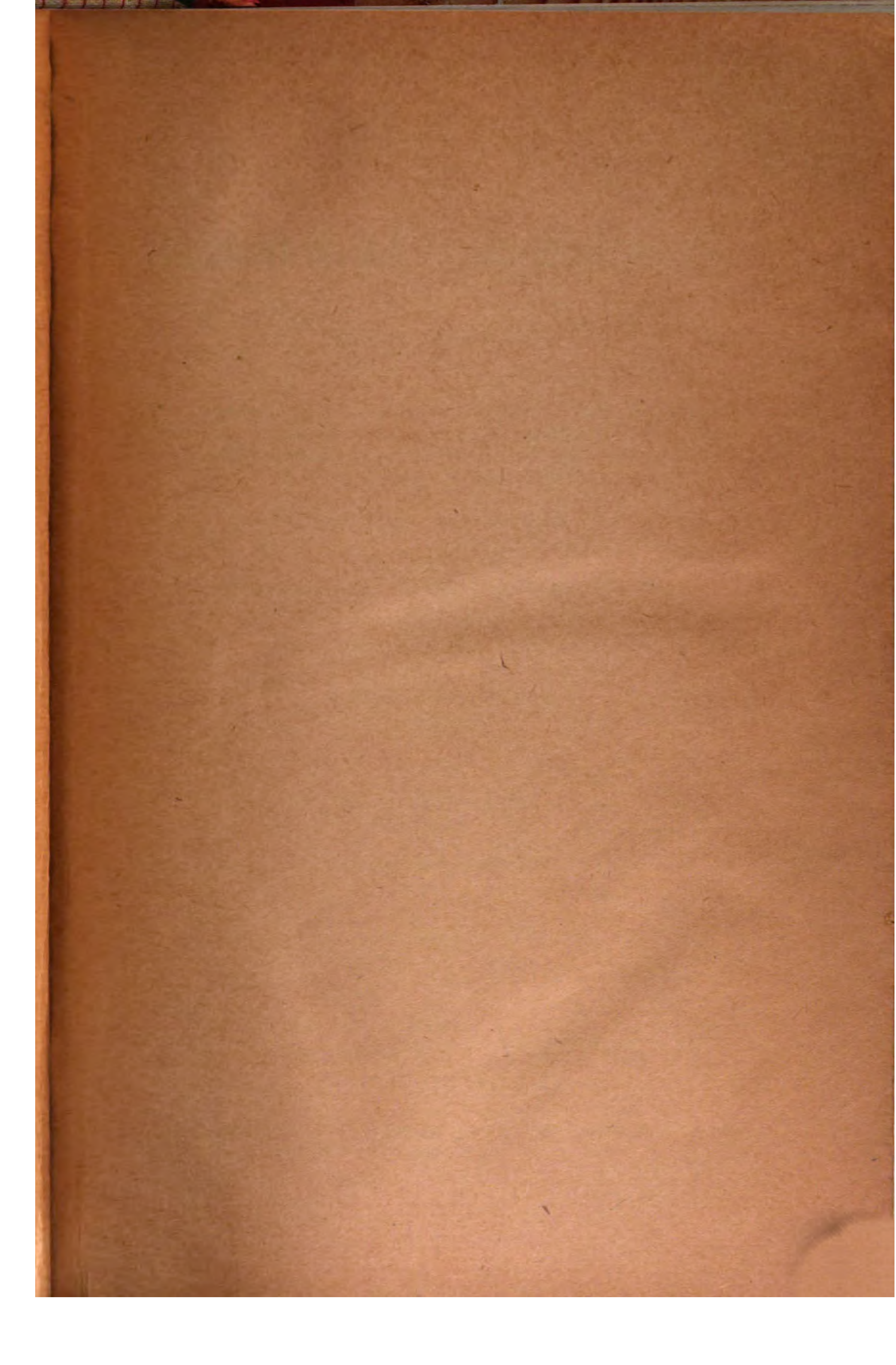
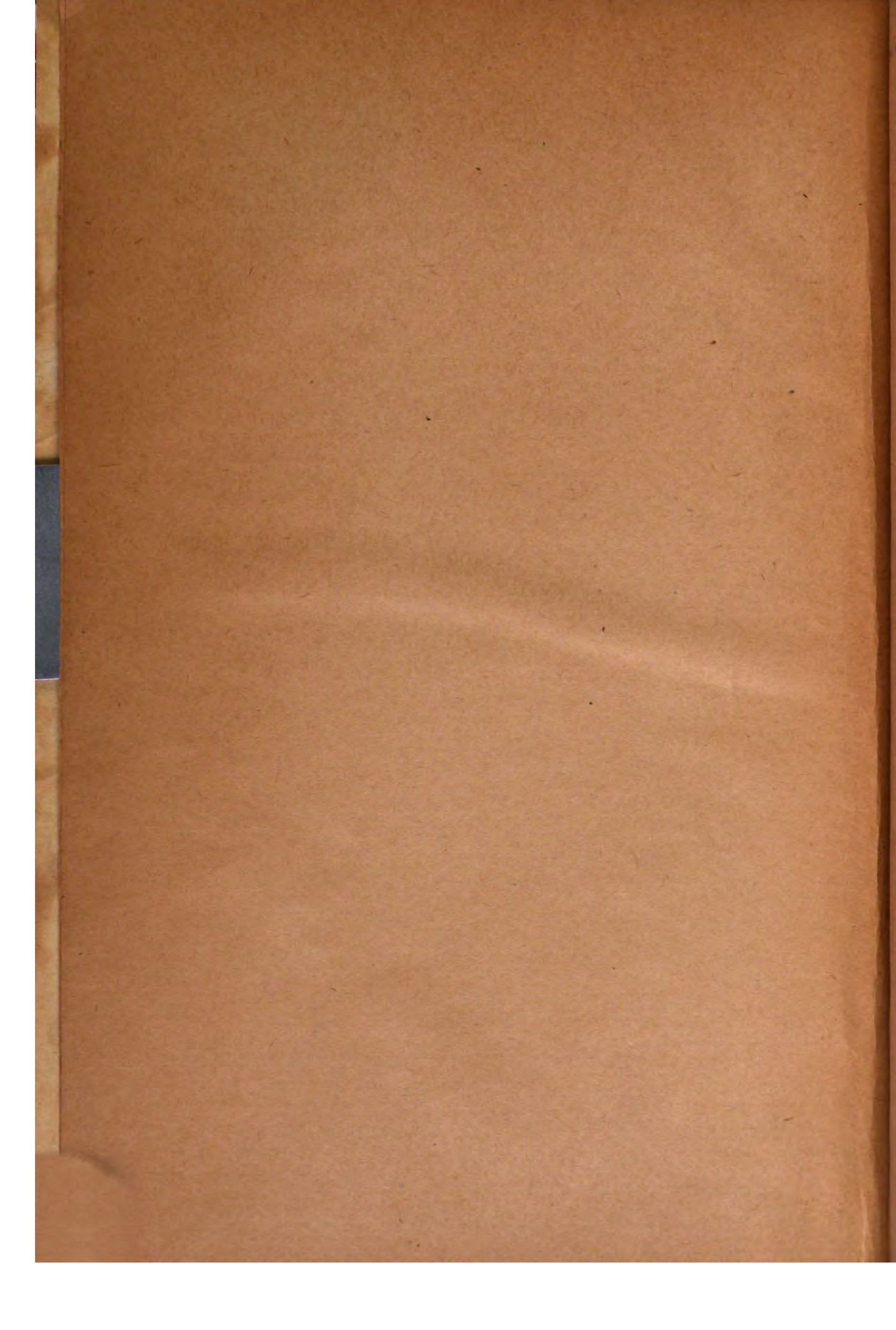












Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

H. Becquerel in Paris und **Sir William Ramsay** in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Greifswald.

Fünfter Band — 1. Heft
No. 17

Ausgegeben am 24. März 1908.

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1908

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Greifswald zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 15 Mark.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

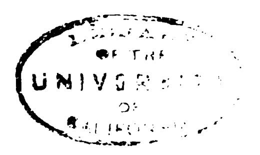
in Hannover.

Fünfter Band

1908

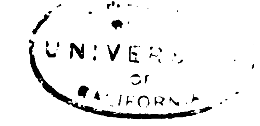
Mit 89 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1908



Inhaltsverzeichnis.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

5. Band. Jahr 1908. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Ultrarote Reflektionsspektren.

Von **W. W. Coblentz.**

Einleitung.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die Reflektionsspektren mehrerer Gruppen von chemisch verwandten Mineralien, darunter von Sulfaten, von Sulfiden und von einer ausgedehnten Gruppe von Silikaten, untersucht. In diese Untersuchung waren die Oxyde und Karbonate[2]), die mir damals nicht zugänglich waren, nicht mit einbezogen worden. Die Untersuchung der Substanzen in chemisch verwandten Gruppen schien der einzige logische Weg zu sein, um einen Einblick in den Mechanismus der selektiven Reflektion zu gewinnen. Die hauptsächliche Schwierigkeit lag darin, Materialien von hinreichender Größe zu erhalten, um eine passende reflektierende Fläche zu schaffen. Ich sandte eine Liste solcher Mineralien, welche in hinreichender Größe und in hinreichender Homogenität vorkommen, an verschiedene Mineralienhändler, und diese hatten die große Freundlichkeit, mir mehrere große Kisten mit Probestücken zur Auswahl zu senden. Selbst bei dieser ersten Auswahl konnte ich nur ungefähr 10 v. H. der gewünschten Anzahl von Mineralien erlangen. Als Ergänzung zu diesen Mineralien wählte ich eine ansehnliche Reihe von Proben aus der Sammlung im U. S. National Museum.

Die Apparatur und die Methode, die ich benutzte, waren im wesentlichen dieselben wie bei der früheren Untersuchung. Das

1) „Investigations of Infra-Red Spectra", published by The Carnegie Institution of Washington, 1906.

2) Die Reflektionsspektren einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen habe ich in diesem Jahrbuch **4**, 132, 1907 beschrieben. Die jetzt mitgeteilten Beobachtungen wurden schon damals gemacht, doch hat sich die Veröffentlichung bis jetzt verzögert.

Spektrum wurde mittels des früher beschriebenen Spektrometers mit Steinsalzprisma und -spiegel erzeugt. Das Reflektionsvermögen des Minerals wurde mit dem eines Silberspiegels verglichen. Die Oberflächen wurden eben geschliffen, hatten aber nicht immer den höchsten Politurgrad. Da wir es hier nur mit der genauen Ortsbestimmung der Banden selektiver Reflektion zu tun haben, so ist die Frage der Politur nur von untergeordneter Bedeutung.

Die Spektrometerspalte waren 0,3 mm, oder ungefähr 2 Bogensekunden, breit, gerade wie bei der früheren Arbeit. Die Strahlung eines Nernstkörpers wurde mittels eines Spiegels von 15 cm Weite und 12 cm Apertur auf die reflektierenden Oberflächen geworfen.

Das Reflektionsspektrum wurde mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule erforscht. Deren Empfindlichkeit war zwar größer als die des früher angewandten Radiometers, indessen machte die durch magnetische Störungen hervorgerufene Unruhe bei der Untersuchung des Spektrums bis zu 9 oder 10 μ aufwärts zuweilen wiederholte Beobachtungen erforderlich, und selbst dann war es nicht möglich, die von Aschkinaß gefundenen Reflektionsbanden der Karbonate, welche — wenigstens beim Kalzit — bei 11,4 μ auftreten, genau festzulegen. Wenn die Reflektionsflächen kleiner waren als das Normalmaß von 2×3 cm, was häufig der Fall war, so wurden der zum Vergleich dienende Silberspiegel und das Prüfstück mit Blenden bedeckt, welche gleich große Öffnungen hatten, so daß gleich große Stücke beider Flächen frei blieben.

I. Sulfide.

Die Reflektionsspektren des Schwefels und der Sulfide von *Zn*, *Sb*, *Fe* und *Pb* habe ich in der früheren Arbeit beschrieben. Schwefel und Sphalerit, ZnS, haben über das ganze Spektrum hin bis 15 μ ein kleines Reflektionsvermögen von nur ungefähr 8 v. H. Die übrigen Mineralien haben im ganzen Spektrum bis 15 μ ein hohes Reflektionsvermögen von 32 bis 36 v. H. Bei 15 μ nahm die Reflektion des Stibnits, Sb_2S_3, anscheinend ab. Die vorliegende Untersuchung umfaßt vier weitere Sulfide.

Molybdänit, MoS.

Massiv, blättrig. Aus Südaustralien. (Siehe Figur 1, Kurve *a*.) Das Mineral ist sehr weich wie Graphit. Die Proben waren gefaltet und tordiert, so daß es nicht möglich war, eine Fläche parallel zur Spaltungsebene zu schleifen. Die Oberfläche nahm eine hohe Politur an, aber keinen Glanz, wie er sich an den Spaltplättchen

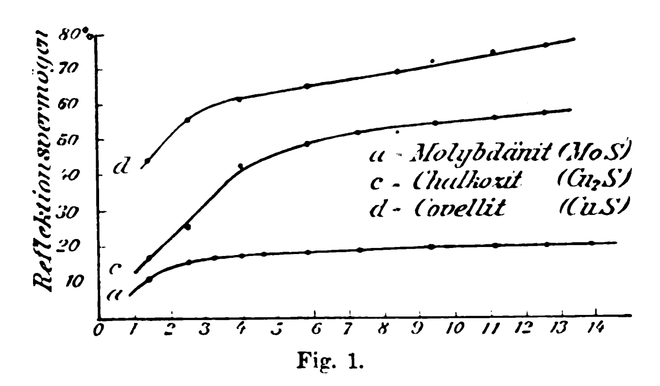


Fig. 1.

findet. Die Reflektionskurve verläuft jenseits 4 μ ziemlich gleichförmig. Das deutet darauf hin, daß die mangelnde Politur jenseits dieses Punktes keinen ernstlichen Einfluß besitzt. Das Reflektionsvermögen ist niedrig und im ganzen Spektrum bis zu 14 μ gleichmäßig.

Pyrrhotit, $(Fe, Ni)S$.

Massiv. Aus Sudbury, Ontario.

Die untersuchte Probe schien nicht so hochgradig poliert wie der Molybdänit. Sie besteht aus hellem Metall und einem dunkleren Hintergrund. Das Reflektionsvermögen ist höher als das von MoS und steigt im ganzen Spektrum bis zu 14 μ schnell mit der Wellenlänge.

Chalkozit, Cu_2S.

(Siehe Figur 1, Kurve *c*.)

Das Reflektionsvermögen steigt von 15 v. H. bei 1 μ schnell auf 45 v. H. bei 4 μ, während es oberhalb 7 μ einen ziemlich konstanten Wert von 55 v. H. hat. Diese Substanz ist schwarz und dem früher beschriebenen Magnetit und Sibirischen Graphit nicht unähnlich. Der Politurgrad war höher als beim Pyrrhotit.

Covellit, CuS.

Aus Anaconda Mine, Butte, Montana. (Siehe Figur 1, Kurve *d*.)

Dieses Mineral ist von stahlblauer Farbe und erscheint so kompakt wie Stahl. Das Reflektionsvermögen steigt von 1 μ bis 2 μ schnell, dann langsam bis zu 14 μ, wo es 75 v. H. beträgt.

Im ganzen zeigt die Untersuchung der Sulfide, daß das Schwefelatom einfach das Reflektionsvermögen des Metalles vermindert, jedoch in dem untersuchten Spektralgebiet keinerlei Banden selektiver Reflek-

tion hervorruft. Beim Sphalerit, ZnS, hat das Schwefelatom dem Metall eine Eigenschaft zugeführt, welche nur bei Nichtmetallen zu finden ist, nämlich eine selektive Absorption im Ultrarot. Von den Elementen, welche auf der Grenzlinie zwischen Metallen und Nichtmetallen stehen, verhält sich Selen mit seinem hohen Reflektionsvermögen und dem Fehlen ultraroter Absorptionsbanden wie ein Metall, während Jod und Schwefel — als Nichtmetalle — Absorptionsbanden in diesem Gebiete besitzen.

II. Oxyde.

In der früheren Untersuchung war Quarz, SiO_2, der einzige Vertreter dieser wichtigen Gruppe von Mineralien.

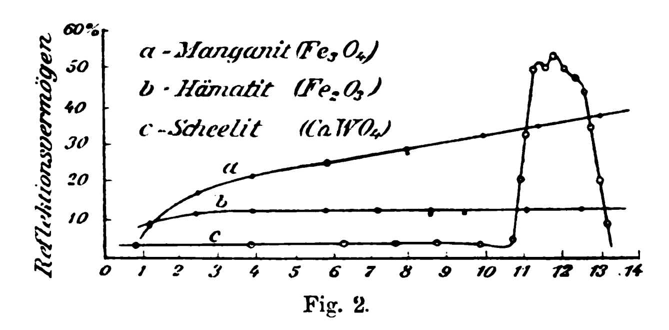


Fig. 2.

Manganit, Fe_3O_4.

Aus Port Henry, Essex County, New York. (Siehe Figur 2, Kurve *a*.)

Die untersuchte Oberfläche war eine dreieckige Kristallfläche von ungefähr 3 cm Seitenlänge. Die Probe war sehr homogen, nahm aber keine so hohe Politur an, daß sie ausreichend gewesen wäre, das reflektierte Bild eines Gegenstandes bei kleinerem Einfallswinkel zu beobachten. Das Reflektionsvermögen steigt gleichmäßig durch das ganze Spektrum, ein Zeichen dafür, daß die Beobachtungen durch die mangelnde Politur beeinflußt werden.

Hämatit, Fe_2O_3.

Aus Cumberland, England. (Siehe Figur 2, Kurve *b*.)

Die untersuchte Probe war eine sehr dichte homogene Masse und parallel zum Wachstumsradius poliert. Die Oberfläche hatte eine hochgradige Politur und warf ein kräftiges Bild von einer Lichtquelle bei kleinem Einfallswinkel zurück. Das Reflektionsvermögen im Ultrarot liegt indessen weit unter dem des Magnetits, obschon es im sichtbaren

Spektralgebiet größer war als dieses. Das Reflektionsvermögen beträgt gleichmäßig 12 v. H. Danach scheint dies der normale Wert für Hämatit zu sein.

Chromit, FeO, Cr_2O_3.

Aus Lancaster County, Pennsylvanien.

Die Oberfläche dieser dunklen Probe war scheckig und nahm stellenweise einen hohen Grad von Politur an. Das Reflektionsvermögen beträgt im ganzen Spektrum gleichmäßig 4 v. H.

Es ist interessant zu bemerken, daß die Eisenoxyde in dem Spektralgebiete bis aufwärts zu 15 μ keine Banden selektiver Reflektion aufweisen. Zinkit, ZnO, ist ein weiteres Beispiel hierfür.

Scheelit, $CaWO_4$.

Massiv. Aus Armindale, N.-S.-Wales. (Siehe Figur 2, Kurve *b*.)

Das Reflektionsvermögen dieses Minerals zeigt das übliche Verhalten: es ist in dem Spektralgebiet bis aufwärts zu 11 μ gering, dann folgt eine starke komplexe Bande selektiver Reflektion, deren Maximum sich von 11,3 μ bis 12,5 μ erstreckt, und deren möglicherweise vorhandene einzelne Maxima bei 11,3 μ, 11,8 μ und 12,4 μ liegen. Das Reflektionsvermögen ist auf der den großen Wellenlängen zugekehrten Seite der Reflektionsbande ungewöhnlich niedrig.

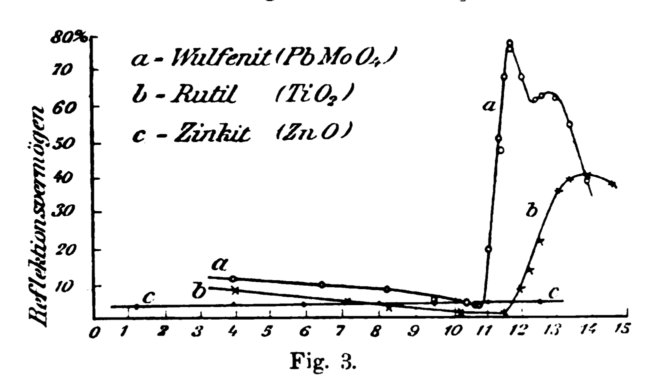


Fig. 3.

Wulfenit, $PbMoO_4$.

Aus Red Cloud Mine, Yuma County, Arizona. (Siehe Figur 3, Kurve *a*.)

Dieser Kristall ist chromrot. Zur Untersuchung gelangte eine natürliche Kristallfläche von 1,5 $\times$ 2 cm, die einen hohen Politurgrad hatte, aber nicht vollkommen eben war. Trotzdem ist die Reflektions-

kurve eine der bemerkenswertesten, die ich bislang gefunden habe. Die Bande der metallischen Reflektion ist fast so stark wie beim Quarz. Es finden sich zwei Maxima, bei 11,75 μ bezw. 13,1 μ. Das Reflektionsvermögen nimmt von 12 v. H. bei 4 μ gleichmäßig ab bis auf 10 v. H. bei 8 μ, geht durch ein Minimum von 4 v. H. bei 10,8 μ und steigt dann plötzlich auf 78 v. H. bei 11,75 μ.

Rutil, TiO_2.

Von Graves Mountain, Lincoln County, Georgia. (Siehe Figur 3, Kurve *b*.)

Die Oberfläche der untersuchten Probe war eine natürliche Kristallfläche von ungefähr 1,4 × 1,8 cm. Sie besaß einen hohen Politurgrad, war aber uneben und hatte Risse.

Die Reflektionskurve ist die ungewöhnlichste von allen beobachteten. Die Bande der selektiven Reflektion tritt nämlich fast an der Grenze der Leistungsfähigkeit eines Steinsalzprismas auf. Das Maximum ist breit und ziemlich sicher bei 13,6 μ bestimmt.

Zinkit, ZnO.

Aus Franklin, New Jersey. (Siehe Figur 3, Kurve *c*.)

Die untersuchte Probe war massiv, hatte eine rote Farbe und eine matte Politur. Die Oberfläche war voller Risse, welche das Reflektionsvermögen beträchtlich herabsetzten. Das Reflektionsvermögen ist gering und überall in dem untersuchten Spektralgebiet gleichmäßig. Es fanden sich keine Banden selektiver Reflektion. In dieser Beziehung ist Zinkit dem Eisenoxyd ähnlich.

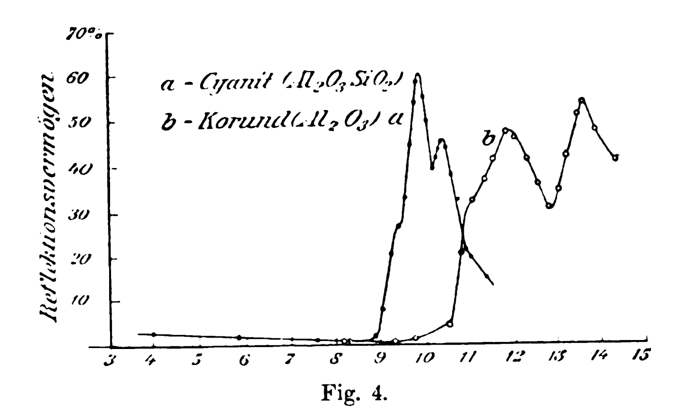


Fig. 4.

Korund, $Al_2 O_3$.

Aus Craigmont, Renfew County, Ontario. (Siehe Figur 4, Kurve *b*.)

Diese Probe war ein undurchsichtiger Kristall, dessen eine Spaltfläche, welche etwa 2 × 3 cm groß war, zur Untersuchung gelangte. Die Oberfläche enthielt Streifen, hatte aber sonst einen hohen Politurgrad. Das Reflektionsvermögen ist ungewöhnlich niedrig, außer im Gebiete selektiver Reflektion, wo es sehr hoch ist. Das Gebiet selektiver Reflektion ist ausgedehnt und hat Maxima bei 11,0 μ, 11,8 μ und 13,5 μ.

III. Silikate.

Cyanit, $Al_2 O_3 Si O_2$.

Aus Yancy County, North Carolina. (Siehe Figur 4, Kurve *a*.)

Die Farbe dieses flachen Kristalls war hellgrün. Die flache Kristallfläche von 2,5 × 3,5 cm wurde geschliffen, hatte aber keinen hohen Politurgrad. Die Bande selektiver Reflektion hat drei scharfe Maxima bei 9,3 μ, 9,78 μ und 10,28 μ. Sie ist der des Willemits, $Zn_2 Si O_4$, nicht unähnlich, nur daß bei dieser die ganze Bande nach größeren Wellenlängen hin verschoben ist und die Maxima bei 10,1 μ, 10,6 μ und 11 μ hat.

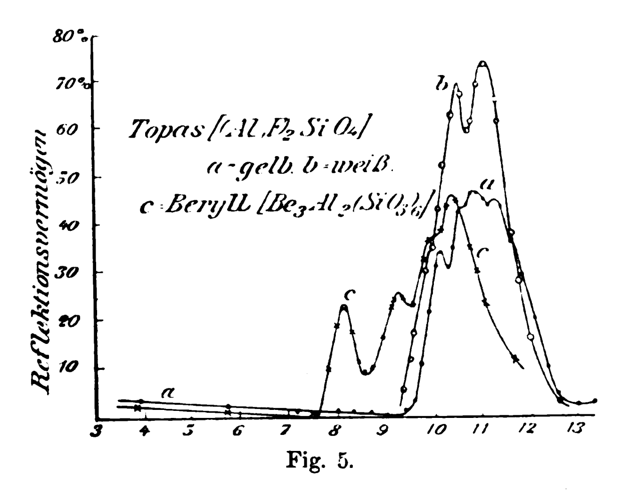


Fig. 5.

Topas. $(Al.F)_2 Si O_4$.

Aus Villa Rica, Minas Geraes, Brasilien. (Siehe Figur 5, Kurve *a* und *b*.)

Die Probe aus Brasilien war ein gelbes rechteckiges Prisma mit

Flächen von $1 \times 2{,}5$ cm. Die natürliche Fläche, welche eine hohe Politur besaß, gelangte zur Untersuchung. Die Reflektionskurve (Kurve *a* in Figur 5) verläuft im ganzen Spektrum niedrig, außer im Gebiete selektiver Reflektion, das sich von 10 μ bis 11,5 μ mit unaufgelösten Maximis bei 10,05 μ, 10,6 μ, 10,9 μ und 11,3 μ erstreckt.

Der untersuchte weiße Topas (Kurve *b* in Figur 5 in ihrem höchsten Teile) zeigt eine fast genaue Wiedergabe der Quarzkurve, mit der Ausnahme, daß diese gegen größere Wellenlängen hin verschoben ist. Der weiße Topas, der geschliffen war und eine ziemlich hohe Politur besaß, hat scharfe Maxima bei 9,9 μ, 10,45 μ und 11 μ, möglicherweise mit einer Bande bei 12 μ. Die Bande bei 11 μ hat er mit mehreren anderen Silikaten gemein.

Beryll, $Be_3 Al_2 (Si O_3)_6$.

Aus North Carolina. (Siehe Figur 5, Kurve *c*.)

Die untersuchte Oberfläche wurde an einer Kristallfläche geschliffen. Die Probe war undurchsichtig und von grüner Farbe. Die Reflektionskurve nimmt den üblichen Verlauf mit einer Bande selektiver Reflektion, die sich von 8 μ bis 10,5 μ erstreckt.

Zirkon, $Zr Si O_4$.

Willemit, $Zn_2 Si O_4$.

Der Zirkon stammt aus der Gegend von Eganville, Renfew County, Ontario. (Siehe Figur 6, Kurve *b*.)

Die untersuchte Probe war ein rechteckiges Spaltstück, etwa 3×3 cm groß, von bräunlicher Färbung und in dünnen Schichten halb durchlässig.

Obschon wir es hier mit einem Doppeloxyd von Zirkon und Silizium zu tun haben, ist doch die Reflektionskurve von denen der bisher untersuchten Silikate gänzlich verschieden. Die starke Bande selektiver Reflektion tritt weiter nach der Seite größerer Wellenlänge hin auf und hat die einzigen Maxima (welche nicht recht aufgelöst sind) bei 10,1 μ, 10,6 μ und 11 μ, vielleicht mit einer Bande bei 11 μ. Im ganzen ist die Reflektionskurve genau dieselbe wie die des Willemits, $Zn_2 Si O_4$ (siehe Figur 6, Kurve *a*). In dieser sind die Banden deutlich aufgelöst und treten bei 10,1 μ, 10,6 μ, 11,0 μ und 11,6 μ auf. Danach scheint es, daß der Einfluß des SiO_2 in diesen beiden Mineralien verschieden ist von dem im Quarz und in den allgemein als Silikate bekannten Mineralien, nämlich den Silikaten von *Ca*, *Mg*, *Fe* usw. gefundenen. Bei einigen

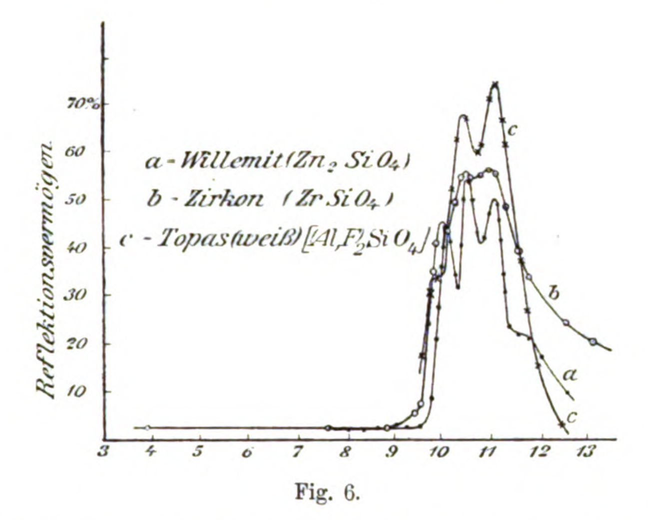


Fig. 6.

der letztgenannten liegt indessen die letzte Bande der Gruppe nahe bei der ersten Bande der vorliegenden Silikate.

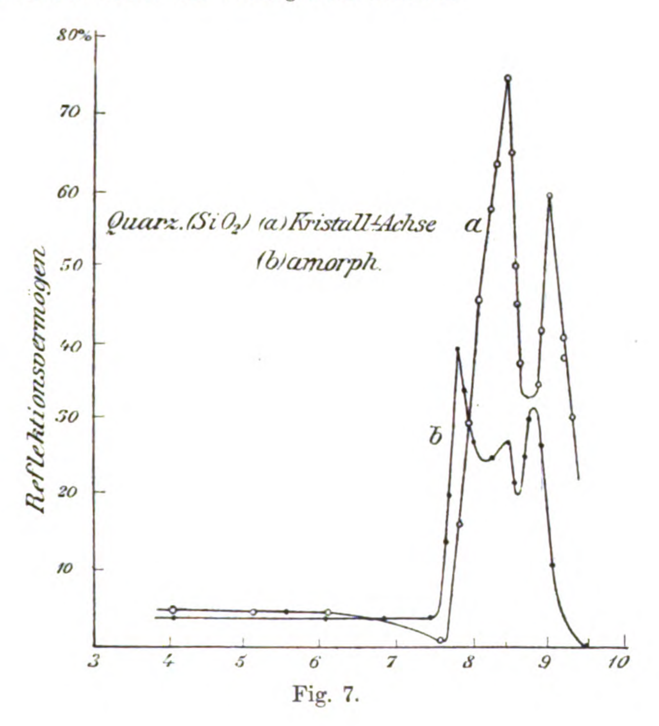


Fig. 7.

Quarz, SiO_2.

Kristall, senkrecht zur optischen Achse geschnitten (Kurve *b*), vollkommen klare Probe von Quarzglas[1]) (Kurve *a*). (Siehe Figur 7.)

Es ist wiederholt bemerkt worden, daß die verschiedenen Silikate verschiedene Reflektionsspektren haben, während die Spektren bei den Karbonaten[2]) und den Sulfaten große Ähnlichkeit aufweisen. Es wurde deshalb angenommen, daß das Radikal Siliziumoxyd in den verschiedenen Silikaten in verschiedener Weise gebunden ist.

Alles erhältliche Material, ohne Ausnahme der Stoffe im festen oder flüssigen (kristallinischen oder amorphen) Zustande, zeigt, daß die kristallographische Form diese Anomalien nicht erklärt; ebensowenig vermögen die geringen in vielen der Silikate vorhandenen Verunreinigungen sie zu erklären.

Pfund[3]) fand identische Reflektionsbanden beim Natrium-Kalium-Tartrat, $C_8H_4KNa_2O + 4H_2O$, in Gestalt eines polierten Kristalls wie auch in geschmolzenem Zustande. Die Reflektionsmaxima, welche er für geschmolzenes Nitroso-dimethyl-anilin, $(CH_3)_2NC_6H_4NO$, gefunden hat, fallen mit den Absorptionsmaximis zusammen, welche ich für ein festes Häutchen dieser Verbindung gefunden habe. Weiter habe ich gefunden, daß die Reflektionsspektren fester Körper in Lösung mit denen der festen Körper identisch sein können oder nicht. Bemerkenswerte Beispiele hierfür bilden die Sulfate von Kupfer und von Natrium. Die Ursache der Reflektionsbanden ist daher im Innern des Moleküls zu suchen.

Aus dem Umstande, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Quarzglases von denen des Kristalles verschieden sind, wird man schließen, daß ein Unterschied in der Molekularstruktur besteht. Das kommt in Figur 7 deutlich zur Anschauung. Das Reflektionsspektrum des amorphen Materials ist von dem des Kristalles gänzlich verschieden. Die Maxima des Reflektionsspektrums des kristallinischen Quarzes treten bei 8,4 μ und 9,02 μ auf, während die des amorphen Quarzes sich bei 7,8 μ, 8,4 μ und 8,8 μ finden. Die Intensität der Maxima in den Banden des amorphen Quarzes ist nicht so groß, wie die der Maxima in den Banden des kristallinischen Quarzes; ebensowenig fällt das Reflektionsvermögen in den Spektral-

1) Die Quarzglasproben verdanke ich den Herren Dr. Day und Dr. Shepperd vom Geophysikalischen Laboratorium.

2) Siehe dieses Jahrbuch **4**, 132, 1907.

3) Pfund, Astrophys. Journ. **24**, 31, 1906.

gebieten unmittelbar vor einer Reflektionsbande beim amorphen Quarz so tief wie beim kristallinischen.

In diesem Zusammenhange mag bemerkt werden, daß die früher untersuchten verschiedenen Glassorten (Natriumsilikate) ähnliche Reflektionsspektren haben.

IV. Charakteristische Banden des $Si O_2$ und der Silikate.

Etwa die Hälfte der bekannten Mineralien sind Silikate. Ihre Zusammensetzungsverhältnisse sind durch quantitative Analyse bestimmt worden, doch ist hinsichtlich der Aufstellung ihrer Konstitutionsformeln bisher noch wenig zu erreichen gewesen. In der organischen Chemie ist die Konstitution der Verbindungen festgestellt worden durch Bestimmung der Dampfdichte, durch Herstellung von Reihen von Abkömmlingen, durch Ersetzen gewisser Bestandteile durch organische Radikale, oder auch durch Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften in Lösungen. In der Mineralogie ist dies bislang noch nicht angängig gewesen, und die Konstitution vieler Mineralien ist hauptsächlich auf Grund von Analogien mit anderen besser bekannten Substanzen abgeleitet worden. Die Silikate werden zuweilen folgendermaßen eingeteilt: Disilikate, RSi, sind Salze der Dikieselsäure, $H_2 Si_2 O_5$, und haben das Sauerstoffverhältnis 4:1 gegen Silizium; Polysilikate sind Salze der Polykieselsäure, $H_4 Si_3 O_8$, mit dem Sauerstoffverhältnis 3:1; Metasilikate sind Salze der Metakieselsäure, $H_2 Si O_5$, mit dem Sauerstoffverhältnis 2:1; Orthosilikate sind Salze der Orthokieselsäure, $H_4 Si O_4$, mit dem Sauerstoffverhältnis 1:1.

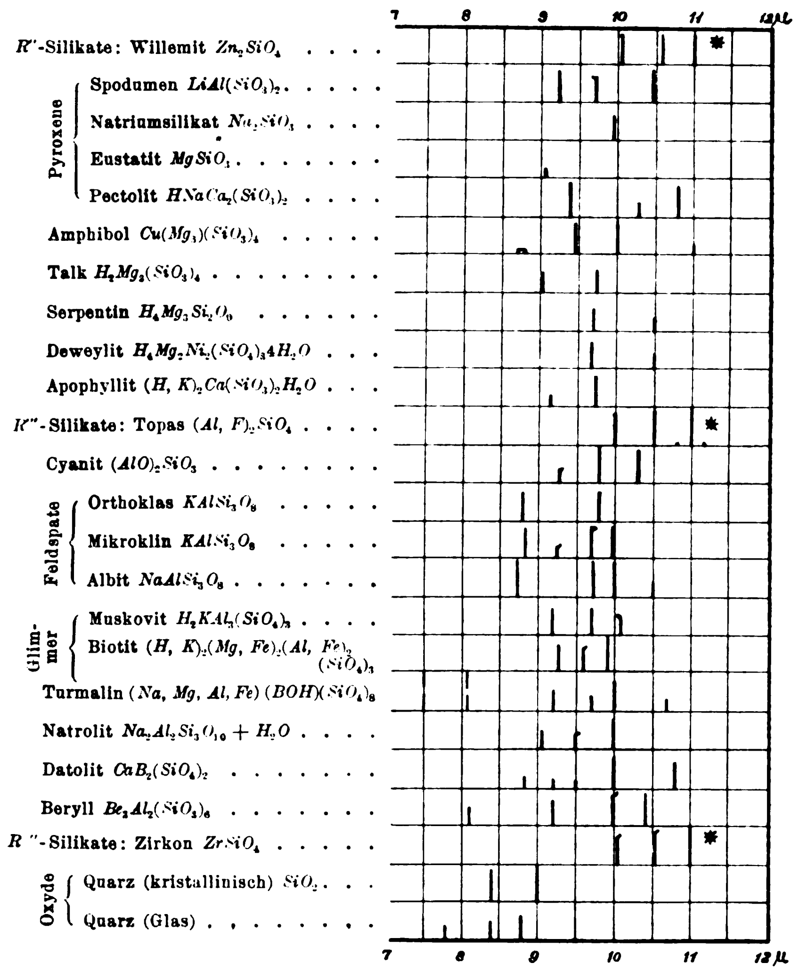
Bei den komplexen Silikaten, und oft auch bei den einfachen, ist nicht nur die tatsächliche Molekularstruktur in den meisten Fällen zweifelhaft, sondern auch die einfachste empirische Zusammensetzung vieler Arten ist noch nicht festgestellt. Eine einzige Spezies kann in ihrer Zusammensetzung sehr wechseln. Man hat dies damit erklärt, daß man die verschiedenen Formen als Abkömmlinge eines normalen Salzes betrachtet hat, in welches verschiedene Atome oder Molekulargruppen eintreten können. Da ist es denn nicht überraschend, in der vorliegenden beschränkten Untersuchung ihrer Reflektionsspektren keine sehr wichtigen Beziehungen zwischen den Reflektionsbanden der Silikate zu finden.

Auf Grund früherer Arbeiten läßt sich schwer entscheiden, was man in Sachen der Koinzidenz von Banden beim $Si O_2$ und bei Silikaten zu erwarten hat. Bei den Karbonaten finden sich, abgesehen

von einer kleinen mit CO gemeinsamen Einsenkung bei 4,6 μ, keine Banden, die mit denen von CO_2 übereinstimmen, und wir dürfen erwarten, ähnliches bei den Silikaten und bei SiO_2 zu finden. Andererseits findet sich bei den Kohlenwasserstoffen, die in ihrer Struktur CH_2- und CH_3-Gruppen aufweisen, eine Koinzidenz gewisser charakteristischer Banden mit solchen des Äthylens, C_2H_4, und des Äthans, C_2H_6. Die Einführung von Sauerstoffatomen verändert indessen das Spektrum, und in der Regel besteht dann keine Koinzidenz mehr mit den früheren Banden. Weiter fällt das Maximum bei 8,7 μ bei SO_2 zusammen mit einer ähnlichen Bande, die sich bei vielen Sulfaten findet, während die Bande bei 10,4 μ mit einer ähnlichen, bei rauchender Schwefelsäure gemeinsam ist und vermutlich von SO_4 herrührt. Es ist danach schwer vorauszusagen, was man bei SiO_2 und den Silikaten zu erwarten hat. Auf Grund der Beobachtung, daß Gruppen chemisch verwandter Substanzen ähnliche Absorptionsspektren haben, würde man erwarten, etwas Ähnliches bei den verschiedenen Gruppen von Silikaten zu erhalten. Die vorliegende Untersuchung ist nicht ausgedehnt genug, um allgemeine Schlüsse ziehen zu lassen. Überdies ist in vielen Fällen die Konstitution der Mineralien zweifelhaft, und das Fehlen einer Ähnlichkeit in den Spektren solcher Silikate, welche man füreinander verwandt hält, beruht daher nicht auf einem Fehler in dem Kriterium zur Beurteilung solcher Beziehungen. Die Reflektionsbanden der verschiedenen untersuchten Silikate sind in der folgenden Tabelle durch Linien dargestellt. Die oben gebrochenen Linien bedeuten, daß die Reflektionsbanden nicht klar aufgelöst sind. Die Silikate der zweiwertigen Metalle, R^{II}-Silikate, sind Metasilikate, während die R^{III}-Silikate Orthosilikate sind, wie wir oben bemerkt haben. Da beide Gruppen eine Bande gemeinsam haben, so dürfen wir annehmen, daß die Teilung in Ortho- und Meta-Silikate kein Charakteristikum für die Spektren bildet. Wiederum können die Gruppen chemisch verwandter Mineralien ähnliche Spektren haben oder nicht. Beispielsweise haben die Pyroxene und die Glimmer unähnliche Spektren. Serpentin und Deweylit (und die Feldspate) haben ähnliche Spektren. Orthoklas und Mikroklin, die isomer sind, zeigen ihre Struktur durch unähnliche Spektren. Amphibol scheint nicht an der richtigen Stelle zu stehen. Spodumen, Talk, Serpentin, Deweylit, Apophyllit, Mikroklin, Albit und Muskovit haben eine Atomgruppe gemeinsam, welche eine Bande bei ungefähr 9,7 μ hervorbringt. Amphibol, Topas, Mikroklin, Albit, Turmalin, Natrolit, Datolit und Beryll haben eine Atomgruppe, welche eine Bande bei 10 μ hervorruft. Serpentin, Deweylit, Topas und Albit haben ein gemeinsames Radikal,

Tabelle.

Linienspektren von Silikaten.



das eine Bande bei 10,5 μ auftreten läßt. Quarzglas, Datolit, Orthoklas, und vielleicht Amphibol, haben eine gemeinsame Bande bei 8,8 μ.

Die Triplettgruppe bei Willemit, Topas und Zirkon (siehe Figur 6) ist ungewöhnlich; ihre Maxima liegen bei 10,1 μ, 10,6 μ und 11 μ. Beim Willemit, R^{II}, sind die Banden scharf und wohl definiert, beim

Topas, R^{III}, nicht so gut aufgelöst, während sie beim Zirkon, R^{IV}, kaum zu unterscheiden sind. Ob dieser Unterschied in der Schärfe von der Verschiedenheit der Wertigkeit herrührt, ist eine hierher gehörige Frage. Frühere Arbeiten weisen darauf hin, daß eine Änderung in der Schärfe der Banden auf der vorhandenen Sauerstoffmenge beruht: Sauerstoff macht die Banden schärfer. Beim kristallinischen Quarz und beim Quarzglas ist eine Bande bei 8,4 μ gemeinsam als Zeichen einer gemeinsamen Atomgruppe. Diese Bande bildet mit den fünf, mit den Silikaten gemeinsamen Gruppen eine Gesamtheit von sechs Gruppen von Banden, von denen es bislang noch nicht feststeht, durch welche Radikale sie verursacht werden. Diese Banden liegen bei 8,4 μ, 8,8 μ, 9,7 μ, 10 μ, 10,5 μ und 11 μ. Dadurch scheint die früher ausgesprochene Ansicht bekräftigt zu werden, daß in den Silikaten mehrere Siliziumoxyd-Radikale vorzukommen scheinen, von denen in jedem Mineral, oder auch in den verschiedenen Proben desselben Materials, eines oder mehrere vorhanden sind. Das scheint die notwendige Deutung zu sein, die man gegenwärtig den Erscheinungen geben muß, da es unmöglich gewesen ist, eine Beziehung zu dem Molekulargewicht des Moleküles aufzustellen, wie solche bei den Karbonaten und Sulfaten gefunden wurde.

Washington, D. C., U. S. A., November 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 15. Dezember 1907.)

Die elektrische Entladung in einatomigen Gasen.[1])

Die Beziehung zwischen Potential und Druck bei hohen Drucken.

Von F. Soddy und T. D. Mackenzie.

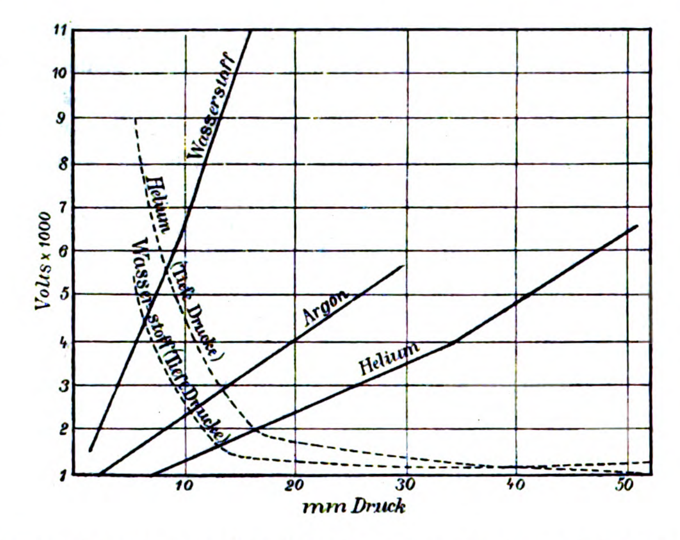
Nach der Anschauungsweise, die zur Erklärung für den hohen Druck aufgestellt worden ist, bei welchem Helium nichtleitend wird,

1) Abschnitt aus einer Mitteilung der Verfasser vom 7. November 1907 an die Roy. Soc. of London.

leitet ein mit einer gewissen Anzahl von Heliumatomen gefüllter Raum die Entladung in jeder Hinsicht ähnlich wie derselbe Raum, wenn er mit einem Zehntel bis einem Fünftel der Anzahl von Molekülen eines gewöhnlichen Gases, wie etwa Wasserstoff, gefüllt ist. Dieser Gesichtspunkt erklärt zugleich das Verhalten des Heliums bei Atmosphärendruck. Bei diesem Druck leitet Helium die Entladung in ähnlicher Weise, wie Wasserstoff bei einem Druck von mehreren Zentimetern, das heißt: die Entladung geht durch Helium bei Atmosphärendruck als ein Lichtband oder eine flackernde Lichtlinie. Um diesen Punkt eingehender zu untersuchen, verglichen wir die Kurven, welche die Beziehung zwischen Druck und Spannung darstellen, in Wasserstoff und Helium für ein sehr langes weites Rohr mittels einer achtplattigen Wimshurstmaschine und eines Thomsonschen elektrostatischen Voltmeters. Durch Regulierung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Maschine wurde die Stromstärke konstant auf ungefähr 0,3 Milliampere erhalten. Die Spannung im Wasserstoff blieb von 0,62 mm bis zu 0,3 mm auf einem Minimum von ungefähr 1100 Volt; sie steigt oberhalb dieser Grenzen schnell und unterhalb plötzlich an. Beim Helium lag das Minimumpotential von 6 bis 0,54 mm unterhalb 1000 Volt, dem untersten Bereich des Instrumentes. Das Rohr war 70 cm lang und 25 mm weit und war mit zwei Aluminiumscheiben von 15 mm Durchmesser und 64 cm gegenseitigem Abstand versehen. Das zur Verwendung gelangende Helium war bei Beginn des Versuches spektroskopisch ganz rein; es war mittels in flüssiger Luft gekühlter Kohle fraktioniert worden; für die Beseitigung der im Verlaufe des Versuches unvermeidlich eintretenden Verunreinigungen durch die Hähne, Elektroden usw. wurden indessen keine besonderen Maßregeln getroffen. Bei 60 mm war das Potential im Helium 7750 Volt, und im Wasserstoff wurde dieses gleiche Potential bei 12 mm erreicht. Im Wasserstoff war das Potential bei 30 mm ungefähr 16000 Volt, während das Potential im Helium bei demselben Druck 3400 Volt betrug. Die ausgezogenen Kurven sind in der Figur wiedergegeben.

Bei den gestrichelten Kurven ist der Maßstab der Druckachse verhundertfacht; diese Kurven stellen also die Beziehung zwischen Spannung und Druck bis zu 0,5 mm aufwärts dar. In besonders gereinigtem Helium würde natürlich die Kurve beträchtlich nach rechts hin verschoben werden.

In die Figur ist gleichfalls die Kurve für Argon bei hohem Druck mit aufgenommen worden. Wie man sieht, nähert sie sich mehr der Helium-, als der Wasserstoffkurve. Der Umstand, daß Argon bei einer



Funkenstrecke von 1 inch[1]) bei demselben Drucke nichtleitend wird wie Wasserstoff, gibt die Beziehung zwischen beiden Gasen nicht richtig wieder. Bei höheren Drucken nämlich, bis zum Druck der maximalen Leitfähigkeit aufwärts, leitet Argon, wie Helium, weniger gut als Wasserstoff, während es im Gebiete hohen Druckes, wie Helium, viel besser leitet. Die einatomigen Gase scheinen im allgemeinen das zu sein, was man elektrisch träge genannt hat, und wenn die Wirksamkeit eines Molekels, den Durchgang einer Entladung zu gestatten oder zu behindern, mit der Anzahl relativ freier Elektronen, die es enthält, in Zusammenhang zu bringen ist, so scheinen die einatomigen Gase, da sie sowohl elektrisch als chemisch träge sind, relativ wenig leicht verschiebbare Elektronen zu besitzen. Dieser Gesichtspunkt bedingt aber den Zusatz, daß die chemische Trägheit der einatomigen Gase mehr relativ als absolut ist, denn diese Gase sind zweifellos selbst im reinsten Zustande fähig, zu leiten und ionisiert zu werden. Diese Ansicht hat, wie wir glauben, Dr. Larmor im Hinblick auf die früheren Untersuchungen angenommen.

Die geschilderten Ergebnisse lassen sich vielleicht zu den Beobachtungen von Strutt[2]) in Beziehung setzen. Strutt fand, daß das Funkenpotential in Helium und in Stickstoff durch kleine Spuren von Verunreinigungen stark beeinflußt wird. Ebenso lassen sie sich viel-

1) = 25,3995 mm. (D. Übers.)
2) Phil. Trans. **193**, 377, 1900.

leicht mit den Beobachtungen von Warburg[1]) vereinigen, nach denen der Kathodenfall in Gasen durch Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen stark beeinflußt wird. Aber selbst wenn Verunreinigungen einen spezifischen „katalytischen" Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der Gase ausüben, denen sie beigemischt sind, ganz abgesehen von der Wirkung ihres eigenen Partialdruckes, so wird dadurch der Schluß nicht berührt, daß die einatomigen Gase relativ elektrisch inert sind.

Wir möchten dem Carnegie-Trust für die Überlassung einiger zu den vorliegenden Untersuchungen benutzten Apparate unsern verbindlichen Dank aussprechen.

1) Wied. Ann. **40**, **1**, 1890.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 4. Januar 1908.)

Berichte.

Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metalllegierungen.

Von **W. Guertler.**

Einleitung.

Es ist zur Genüge bekannt, in welch außerordentlicher Weise seinerzeit die Entwicklung unserer Kenntnis des Wesens der wäßrigen

Lösungen im Zusammenhang mit den Anschauungen der Ionentheorie durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen gefördert worden ist. Heute beschäftigt uns ein verwandtes Problem: Physiker und Chemiker sind mit gleicher Energie bestrebt, das Wesen des metallischen Zustandes tiefer zu begreifen und im Zusammenhange damit auch das Wesen des Elektrizitätstransportes in den Metallen. Die Analogien mit dem früheren Problem der wäßrigen Lösungen liegen auf der Hand. Was die Ionen für die elektrolytische Leitung waren, sollen jetzt die Elektronen für die metallische bedeuten. Es ist daher vielleicht die Hoffnung nicht ungerechtfertigt, daß für die Entwicklung unserer Ideen über den metallischen Zustand der Materie das Studium der metallischen Leitfähigkeit in ähnlicher Weise förderlich sein wird, wie seinerzeit das Studium der elektrolytischen Leitfähigkeit zur Aufklärung über das Wesen der wäßrigen Lösungen diente.

Die Konstitution der Metallegierungen ist durchaus nicht weniger kompliziert als die der wäßrigen Lösungen. Wir haben in den meisten binären Legierungsreihen bestimmte Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen gerade so, wie wir bei wäßrigen Lösungen wohldefinierte Hydrate kennen. Wir haben ferner bei den Metalllegierungen den Unterschied zwischen heterogenen Gemengen und homogenen Mischkristallen zu beachten, ebenso wie wir bei Lösungen Emulsionen und dergl. kennen im Gegensatz zu homogener Flüssigkeit. Das erste Erfordernis ist daher das, eine systematische Gruppierung der verschiedenen Möglichkeiten durchzuführen, und für jede ihre Zusammenhänge mit den Leitfähigkeitserscheinungen festzustellen.

Versuche in diesem Sinne sind schon in früherer Zeit wiederholt angestellt worden, doch waren sie wenig erfolgreich, da das damals vorliegende Tatsachenmaterial noch allzu dürftig war. Glücklicher als die Spekulationen Matthiessens[1]), mit deren Hilfe dieser die Resultate seiner zahlreichen noch heute wertvollen Messungen auf eine jetzt durchaus nicht mehr haltbare Weise zu erklären versuchte, waren die Betrachtungen, die Le Chatelier[2]) angestellt hat. Obgleich auch er nur über wenig mehr als das Matthiessensche mangelhaftes Tatsachenmaterial verfügte (über die von ihm betrachteten Beispiele binärer Legierungsreihen lagen noch nicht einmal einwandfreie Konstitutions-

1) Pogg. Ann. **110**, 222, 1860.

2) Revue générale des sciences 30. Juni 1895, später abgedruckt in: Contribution à l'étude des alliages 1901, ferner Bulletin de la Soc. d'Encour. [4] **10**, 384, 1895.

angaben vor), schrieb er dennoch, daß „wahrscheinlich jeder Konstitutionsmöglichkeit (Mischkristalle oder Verbindungen, oder keines von beiden) je ein bestimmtes Gesetz der Leitfähigkeit entsprechen müßte". Wenn er auch eine Klassifikation der Legierungen gab, die für die tatsächlich bestehende Mannigfaltigkeit nicht ausreicht, wenn er auch die Möglichkeit des Isodimorphismus zweier legierter Metalle und des Isomorphismus intermetallischer Verbindungen mit ihren Komponenten nicht mit berücksichtigte und daher zu falschen Vorstellungen über die Zusammenhänge zwischen der Gestalt der Leitfähigkeitskurven und dem Auftreten von Verbindungen geführt wurde[1]), so konnten doch in den wichtigsten und fundamentalen Punkten, nämlich bezüglich des Gegensatzes zwischen heterogenen Gemengen und homogenen Mischkristallreihen seine Anschauungen heute bestätigt werden. Er nahm an, daß in Fällen, wo die beiden legierten Metalle sich einfach zu Gemengen ihrer beiden Kristallarten zusammenschmelzen ließen, die Leitfähigkeit linear von der Zusammensetzung abhängig sei, daß dagegen, wo eine starke Leitfähigkeitserniedrigung stattfände, isomorphe Mischungen vorzuliegen schienen, daß jedenfalls für die Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen diese Sachlage nicht zu bezweifeln sei. Schuld des so mangelhaften Beweismaterials, das seinerzeit Le Chatelier zur Verfügung stand, ist es, daß er keine schärferen Präzisierungen geben konnte und selbst mit den Worten schloß, daß „folglich diese rapide Leitfähigkeitserniedrigung bislang nicht vom theoretischen Gesichtspunkt aus in den Konstitutionsuntersuchungen verwertet werden könne".

Es ist daher verständlich, daß die in genialer Weise aufgestellten Ideen Le Chateliers in der Folge wieder ganz übersehen wurden, und daß noch im Jahre 1904 Roozeboom[2]) in seiner Betrachtung über die Leitfähigkeit der Legierungen Le Chateliers Ansichten anfocht und „zu dem Schluß kam, daß die existierenden Untersuchungen über das Leitvermögen binärer Legierungen nur in sehr beschränkter Weise auf die Frage nach der Natur der festen Phasen Aufschluß geben könnten".

---

1) So glaubte er auch, aus einem Maximum der Leitfähigkeitskurve und nur aus einem solchen auf die Existenz von Verbindungen schließen zu sollen und stellte daher nichtzutreffende Verbindungsformeln wie $Ag_2\,Cu_3$ auf, während er andere Verbindungen, die tatsächlich existieren, übersah.

2) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1904. II. 189.

Die erste Bestätigung und Fortführung der Theorie Le Chateliers brachte kürzlich eine kurze Notiz (24 Zeilen) von Kurnakow-Zemczuzny[1], in welcher an dem Beispiel der von ihnen untersuchten Kupfer-Manganlegierungen gezeigt wurde, daß bei begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande die Leitfähigkeitskurve Knicke bei den Sättigungskonzentrationen der Mischkristallreihen zeigen müßte.

Gleichzeitig unternahm es der Verfasser, auf Grund einer vollständigen und zusammenfassenden Verarbeitung des gesamten vorliegenden experimentellen Tatsachenmaterials, die Aufstellung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten zu versuchen. Auf Grund der in letzter Zeit so eifrig geförderten Aufklärung der Konstitution der Metallegierungen und der zahlreichen Untersuchungen früherer und neuerer Zeit über die Leitfähigkeit der Metallegierungen ließen sich Vergleiche beider Studiengebiete durchführen, die in der Tat zur Feststellung einfacher gesetzmäßiger Zusammenhänge zwischen denselben führten.

Es erfuhren dadurch, wie gesagt, in einigen wesentlichen Punkten die Vermutungen Le Chateliers eine weitgehende Bestätigung, andererseits wurde für die komplizierteren, von jenem nicht vorausgesehenen Fälle, bis zu den verwickeltsten hin die Gesetzmäßigkeiten nachgewiesen.[2] Den Bericht über dieselben wird der zweite Teil dieses Aufsatzes bringen.

Eine zweite Arbeit von Kurnakow und Zemczuzny folgte dann noch in allerjüngster Zeit[3] (im März 1907). Abgesehen von

---

1) Sitzungsber. d. russ. phys-chem. Ges. 1906, Nov.-Heft. Leider konnte ich in meiner ersten Arbeit (am 8. Okt. 1906 bei d. Red. d. Zeitschr. f. anorgan. Ch. eingegangen) diese Notiz noch nicht erwähnen, da sie erst Ende Nov. (in russ. Sprache) im Druck erschien und mir erst im März 1907 bekannt wurde. W. G.

2) I. Zeitschr. f. anorg. Ch. **51**, 397—433, 1906.
II. Zeitschr. f. anorg. Ch. **54**, 58—88, 1907.
III. Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 441—446, 1907.
IV. Physik. Zeitschr. **9**, 29—36, 1908.

Diese Arbeiten werden im folgenden nur durch die vorgesetzten römischen Ziffern zitiert werden. Im Anhang der Arbeiten I und II sind auch die zahlreichen Quellennachweise gegeben und dort einzusehen, soweit sie hier nicht nochmals gegeben sind.

3) Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 149, 1907. Die Arbeit enthält zwar am Anfang die Bemerkung: Mitgeteilt der Abteilung für Chemie der Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft in den Sitzungen vom 11. Mai und 7. Sept. 1906. Es handelten jedoch von diesen Mitteilungen die erste (vom 11. Mai) von der Leitfähigkeit überhaupt nicht, die zweite (vom 7. Sept., im Druck erschienen im Nov. 1906 in russ. Sprache) nur kurz in 24 Zeilen, und auch diese zweite Mitteilung enthielt die später (in d. Zeitschr. f. anorg. Ch.)

einer Aufklärung über die Konstitution der Kupfer-Goldlegierungen, welche indirekt für die Leitfähigkeitsgesetze von Bedeutung ist, bringt sie bezüglich der letzteren selbst — weniger eingehend als meine erste Arbeit — auch nichts Neues gegenüber dieser, so daß es wohl eines weiteren Eingehens auf die Arbeit kaum bedarf.

Zwei allerneueste theoretische Studien von Schenck[1]) beschäftigen sich (bereits auf meiner ersten Veröffentlichung fußend) speziell mit der Leitfähigkeit metallischer Mischkristalle. Von diesen Arbeiten wird am Schluß näher die Rede sein.

Erster Teil.

Allgemeine Betrachtungen.

1. Die metallische Leitfähigkeit.

Wenn im folgenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Legierungen von ihrer Zusammensetzung und von der Temperatur gegeben werden sollen, so ist es zunächst notwendig, sich über die Gesetzmäßigkeiten des Widerstandes der reinen Metalle selbst, besonders bezüglich seiner Abhängigkeit von der Temperatur zu orientieren.

Die Formeln für diese Abhängigkeit sind bis vor kurzem als sehr einfach angesehen worden, man hielt eine Formel von der Form

$$W = W_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \qquad (1)$$

für einen durchaus hinreichenden Ausdruck derselben, fand es sogar vielfach unnötig, den kleinen quadratischen Koeffizienten β neben α überhaupt zu berücksichtigen. Der Koeffizient α schwankt nur innerhalb geringer Grenzen und deutete darauf hin, daß der Widerstand aller reinen Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwände.

Ein allgemeiner Überblick über die Systematik der Elemente und ihrer binären Verbindungen führte hier jedoch ganz von vornherein zu gewissen Schwierigkeiten. Es ist bekannt, daß beispielsweise für Kohle und ebenso für Silicium der Verlauf der Widerstandskurve in Abhängigkeit von der Temperatur ein Verschwinden des Widerstandes beim

---

gegebenen Gesetzmäßigkeiten und Betrachtungen zum weitaus größten Teil noch nicht, besonders nicht alle die Stellen, welche mit meiner Arbeit (Mitte Dez. 1906 erschienen) eine recht auffallende textliche Übereinstimmung zeigen.

1) Physikalische Zeitschrift 8, 239—244, 1907 und Metallurgie 4, 161—173, 1908.

absoluten Nullpunkt wie bei den Metallen höchst unwahrscheinlich machte, daß im Gegenteil der Widerstand mit sinkender Temperatur immer höher, und zwar offenbar gegen den Wert ∞ hin anwuchs. Betrachtete man nun Legierungen des Siliciums (Legierungen der Kohle sind wegen des hohen Schmelzpunktes derselben nicht in allen Verhältnissen darstellbar) mit Metallen, so findet man etwa folgende Verhältnisse. Nehmen wir beispielsweise das System Eisen-Silicium. Dieses System enthält die beiden Verbindungen Fe_2Si und $FeSi$.[1]) Wir finden also darin im ganzen vier kristallisierte Stoffe. Von diesen vier Substanzen sind nächst den beiden reinen Komponenten Eisen und Fe_2Si am meisten voneinander verschieden. Fe_2Si ist unter anderem sehr spröde und ein wenig guter Leiter des elektrischen Stromes. Gleichwohl ist Fe_2Si isomorph mit Eisen; es bildet mit demselben in allen Verhältnissen Mischkristalle. Im Konzentrationsbereich zwischen diesen beiden Stoffen kann man also eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften nicht erwarten; zwischen den beiden Verbindungen sodann ebenfalls nicht. Diese zeigen in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften nur graduelle, nirgends wesentliche Unterschiede. Die Verbindung $FeSi$ leitet den Strom schon recht schlecht, ist so brüchig, daß sie sich leicht zu einem Pulver zermörsern läßt, hat wenig Glanz, kurz, zeigt in jeder Weise die äußeren Merkmale eines Metalloids. Man kann also zwischen dieser Verbindung und dem reinen Silicium (mit dem es sich übrigens auch zu gleichmäßigen Legierungen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läßt) ebenfalls keinen tiefgreifenden Unterschied erwarten. Dieses Beispiel ist typisch für eine ganze Reihe anderer. Wie soll man sich nun den allmählichen Übergang zwischen den beiden so verschiedenen reinen Komponenten, dem Metall Eisen und dem Metalloid Silicium, wie vor allem den Verlauf der Kurve des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beim absoluten Nullpunkt vorstellen, der hier am einen Ende den Wert 0, am anderen den Wert ∞ oder doch einen sehr hohen erreichen soll? Welche Werte für die beiden Verbindungen sollen zwischen 0 und ∞ graduell vermitteln, und in welcher Weise will man sich die Übergänge innerhalb der Reihen der Gemenge und innerhalb der Mischkristallreihe zwischen Fe und Fe_2Si vorstellen?

Um diese Fragen zu verstehen, ist es notwendig etwas weiter auszugreifen, um über die sogenannte metallische Leitfähigkeit, die ja auch

1) Guertler u. Tammann, Z. f. anorg. Chem. 47, 163—179, 1905.

für Metalloide wie Kohle nachgewiesen ist, eine etwas klarere Orientierung zu gewinnen, und wir wollen zu diesem Zwecke einem Gedankengange Königsbergers nachgehen.

Man hat noch bis vor kurzem das Auftreten eines positiven Koeffizienten der metallischen Leitfähigkeit (eines negativen des Widerstandes) für seltene und auffällige Ausnahmen gehalten und viel Scharfsinn zur Erklärung derselben aufgewendet. Heute aber weiß man, daß dieses Auftreten durchaus nicht als eine Seltenheit angesehen werden kann.

Erstens hat es sich mehr und mehr überzeugend herausgestellt, daß die Leitfähigkeit der Sulfide, Oxyde und ähnlicher Stoffe, die größtenteils einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, „metallisch" ist. Es ist das Verdienst der kürzlich in diesem Jahrbuch erschienenen, höchst interessanten Arbeit von Joh. Königsberger[1], energisch aufgeräumt zu haben mit den zahlreichen Fällen, wo „metallische" Leitfähigkeit auf Grund der verschiedensten Täuschungen und Irrtümer immer wieder als elektrolytische angesehen worden ist. Er wies darauf hin, daß schon Hittorf 1854 die von ihm untersuchten Stoffe (Oxyde usw.) mit positivem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit als metallisch leitend erkannte, daß seine Versuchsergebnisse aber merkwürdigerweise immer wieder vergessen oder übersehen wurden. Königsberger kommt im Laufe seiner ausgedehnten Ausführungen zu dem Resultat, daß die Leitfähigkeit aller nicht salzartigen kristallisierten Stoffe metallisch sei.

Zweitens[2] wissen wir heute, daß auch bei Metallen selbst der negative Temperaturkoeffizient durchaus nichts Ungewöhnliches ist. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur in der bisher üblichen Weise durch die Formel:

$$W = W_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

ausgedrückt, zeigt recht häufig[3] einen negativen β-Wert, so daß von der Temperatur

$$t = -\frac{\alpha}{2\beta}$$

an der Widerstand bei steigender Temperatur abnimmt.[4]

1) Dieses Jahrbuch 3, 158—194, 1906.

2) Ich gehe hier und im nächstfolgenden dem Gedankengange Königsbergers im wesentlichen weiter nach. Ich glaube diese kurze Wiederholung wegen der grundlegenden Bedeutung der Anschauungen nicht scheuen zu dürfen.

3) Vgl. Battelli, Atti R. Accad. Linc. Roma. [5] **16**, I, 757 und Königsberger, l. c., S. 177.

4) Bei Legierungen wird häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur ein negativer Temperaturkoeffizient gefunden, doch besteht die Wahrscheinlich-

Unabhängig von dem hierdurch bedingten Auftreten des negativen Temperaturkoeffizienten bei höherer Temperatur zeigt sich ein solches aber auch bei tiefen Temperaturen. Neuere Messungen holländischer und englischer Forscher[1]) haben festgestellt, daß der Widerstand des Platins und Goldes noch kurz vor Erreichung des absoluten Nullpunktes der Temperatur offenbar ein Minimum erreicht und bei weiterer Abkühlung wieder steigt, anstatt, wie man früher glaubte, den Nullwert zu erreichen.

Man kann demnach in dem Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten einen charakteristischen Unterschied zwischen „metallischer" Leitfähigkeit der Metalloide und Verbindungen gegenüber der Leitfähigkeit der Metalle nicht erblicken und es entsteht die Hoffnung die metallische Leitfähigkeit der Metalloide und Verbindungen und die der Metalle selbst enger zusammenfassen zu können.

R. v. Haßlinger[2]) wies in diesem Sinne darauf hin, daß bei den Metalloiden mit steigender Temperatur ein Übergang zu metallischen Eigenschaften stattfände und stellte im Anschluß daran experimentell fest, daß der anfangs wie bei allen Metalloiden negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes der Kohle bei Weißglut positiv wurde. Er schrieb daher, daß es „wie schon von Martin ausgesprochen wurde, möglich ist, anzunehmen, daß alle Elemente einer Reihe des periodischen Systems dadurch auf einen gleichen Grad metallischer Eigenschaften gebracht werden können, daß man ihre Temperaturen entsprechend verschieden wählt. . . . . Dann ist ein Metall nichts anderes als ein Element, dessen Temperatur zu hoch ist, um die Eigenschaften eines Nichtmetalles zu besitzen und umgekehrt."

Leider verfolgte er diesen offenbar fruchtbaren Gedanken nicht weiter, sondern wandte sich denjenigen Körpern[3]) zu, wo er mit steigender Temperatur einen kontinuierlichen Übergang metallischer in elektrolytische Leitfähigkeit aus seinen Versuchen schließen konnte oder wo er eine Koexistenz metallischer und elektrolytischer Leit-

---

keit, daß er in den bisher beobachteten Fällen stets auf Instabilitätserscheinungen zurückzuführen ist (vgl. später, S. 63).

1) Meilink, Comm. Phys. Labor. Leyden. Nr. 93. Amsterdam Acad. 1904, S. 212; Kamerlingh Onnes und Clay, Comm. Phys. Labor. Leyden. Nr. 95. Amsterdam Acad. 1906, S. 349; Callendar und Dewar, Philos. Mag. 1899, S. 217; Lord Kelvin, Philos. Mag. 1902. Vgl. auch Königsberger, l. c., S. 178.

2) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. Wien Math.-Naturw. Kl. II a November 1906.

3) Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Eisenoxyduloxyd.

fähigkeit glaubte annehmen zu dürfen.[1]) Im weiteren Verfolg derartiger Erscheinungen und gestützt durch den erwähnten Nachweis der englischen Forscher, daß die Änderung des Widerstandes des Goldes und Platins vor Erreichung des absoluten Nullpunktes eine Umkehrung erleidet, nahm Haßlinger an, daß auch die metallische Leitfähigkeit auf Bildung von Ionen beruht, und erklärte das anfängliche Abnehmen des Widerstandes mit der absoluten Temperatur durch eine wachsende Ionendissoziation und eine immerhin nicht unbeträchtliche Diffusion der Ionen im festen Metall.

Gegen die Annahme solcher kontinuierlicher Übergänge der metallischen Leitfähigkeit in die elektrolytische läßt sich aber mancherlei einwenden. Die Abhängigkeit beider von der Temperatur und in homogenen wie inhomogenen, festen, flüssigen und gasförmigen Lösungen und Gemischen auch von der Konzentration zeigt doch zu wenig Zusammenhang. Die elektrolytische Zersetzung und der Transport ponderabler Materie, im einen Falle nach dem Faradayschen Gesetze sogar quantitativ exakt definiert, bleibt im anderen Falle ganz aus. Übergänge finden sich in keiner Form. Auch die Elektronentheorie erkennt hier eine weite Kluft. Bei ihr liegt sie in dem großen unvermittelten Sprung in der Masse der transportierenden Teilchen (Äquivalentgewicht der Elektronen $< 1/_{2000}$ von dem des Wasserstoffs). Gegen die Möglichkeit einer gelegentlichen Koexistenz beider Leitfähigkeiten und eines allmählichen Verschwindens der einen und Anwachsens der anderen mit wechselnder Temperatur ist dagegen nichts einzuwenden.

Die bei R. v. Haßlinger angedeuteten, aber leider nicht weiter verfolgten Gedanken des engen Zusammenhanges zwischen den Temperatur-Widerstands-Kurven der Metalle und denen der Metalloide finden wir bei Joh. Königsberger konsequent weiter entwickelt. Auch die Leitfähigkeit der Verbindungen, die er, soweit letztere nur kristallisiert und ohne Salzcharakter waren, ausnahmslos als metallisch ansah, begriff er mit ein. Er nahm als Widerstands-Temperatur-Kurve aller dieser Stoffe eine Exponentialkurve an, deren typische Gestalt in seiner Fig. 1 (l. c., S. 171) dargestellt ist. Ausgehend vom Widerstandswert ∞ beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, fällt sie zunächst sehr steil ab, erreicht ein Minimum (Umkehrpunkt) und steigt dann langsam wieder an, indem der Widerstand im weiteren Verlauf angenähert der absoluten Temperatur direkt proportional wird. Bei

1) Jod, Schwefel u. a. m.

Metallen liegt der Umkehrpunkt dem absoluten Nullpunkt sehr nahe, bei Metalloiden und Verbindungen meist oberhalb gewöhnlicher Temperatur, so daß hier ein negativer Temperaturkoeffizient beobachtet wird.

Diese charakteristische Kurvenform begründete er auch theoretisch auf der Grundlage der Elektronentheorie. Seine Hypothese war die, daß die Elektronen beim absoluten Nullpunkt der Temperatur fest mit den Metallatomen resp. Molekülen der Verbindungen verbunden, mit wachsender Temperatur von der unbeweglich bleibenden chemischen Masse des Körpers abdissoziieren und dadurch frei beweglich werden. Seine Gleichung lautet:

$$W_t = W_0(1 + \alpha t + \beta t^2) e^{-q \frac{1}{(t+273)273}}. \qquad (2)$$

Darin bedeutet q die Vereinigungswärme von Elektron mit Metallion, t die Temperatur, W_t den Widerstand bei der Temperatur t, W_0 denselben bei 0^0 und $(1 + \alpha t + \beta t^2)$ ist die empirisch bislang angenommene Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei höheren Temperaturen.

Die Form der Gleichung ergibt ein Minimum des Widerstandes, welches je nach der Größe q bei höheren oder niederen Temperaturen liegt. Während unterhalb des Minimums die Exponentialfunktion der ausschlaggebende Teil der Gleichung ist, verliert dieselbe oberhalb mehr und mehr im Maße als die Abdissoziation vollständig wird, an Einfluß auf den Gesamtwert.

Weiter oberhalb des Umkehrpunktes sind demnach andere Faktoren für den Verlauf der Kurve von Bedeutung. Nach den verschiedenen auf die Elektronentheorie begründeten Formeln müßte nun, worauf Königsberger hinweist, W proportional $\sqrt{T}$ sein, während es in der Tat nahezu proportional T ist. Königsberger glaubt als Erklärung dieses Widerstreites eine Abnahme der Weglänge der Elektronen mit der Temperatur annehmen zu sollen. Hier liegt jedenfalls zunächst noch eine Schwäche der Elektronentheorie, und wir tun jedenfalls gut, uns hier nach Königsbergers Vorschlag vorerst noch an die Empirie zu halten, was auch er selber tat, indem er oberhalb des Umkehrpunktes die Kurve durch den Faktor $(1 + \alpha t + \beta t^2)$ charakterisierte.

Nach Joh. Königsbergers Ansicht[1]) „scheint bei den Elementen eine scharfe Scheidung zu bestehen, entweder ist q (die Dissoziations-

1) Herr Prof. Königsberger war so freundlich, mich zu ermächtigen, hier aus einer privaten Mitteilung wiederzugeben, daß er an dieser Ansicht „nicht festhält, sondern die meinige für mindestens ebenso wahrscheinlich erachtet, und daß wohl nur das Experiment darüber entscheiden könne“.

wärme Elektron-Metallion) kleiner als 500 wie bei den Metallen und den metallischen Modifikationen von Kohle usw. oder größer als 4000. Elektronegative Elemente kommen in zwei Typen, als absolute[1]) Isolatoren und als metallische Modifikation vor". Diese Annahme erscheint mir unwahrscheinlicher als die Ansicht Haßlingers, nach welcher der Unterschied zwischen Metall und Metalloid nur eine Wirkung der Temperatur ist und alle Metalloide bei mehr oder weniger hoher Temperatur in metallische Körper übergehen. Diese Temperatur mag für die verschiedenen Modifikationen desselben Elementes wiederum verschieden liegen, doch kann man keine dieser Modifikationen als rein metallisch oder rein metalloidisch ansehen; meist existieren auch mehr als zwei Modifikationen. Eine genaue Untersuchung der einzelnen Modifikationen der Übergangselemente, die Königsberger selbst vorschlägt und in Angriff genommen hat, wird hier in Kürze die Entscheidung bringen.

Ferner zögert Königsberger noch, durch ein zugesetztes „vielleicht", in den Bereich der Stoffe, auf die sich seine Theorie erstrecken soll, auch die kristallisierten Salze einzubegreifen, obwohl er selbst schreibt, daß ein durchgreifender Unterschied zwischen Sulfiden (den Salzen der Schwefelwasserstoffsäure) und anderen Salzen nicht besteht. Aus eben diesem selben Grunde ist es wohl nicht zu vorschnell, dieses „vielleicht" Königsbergers ohne Bedenken zu streichen.

Wie glücklich und aussichtsvoll nun die Grundlage der Theorie Königsbergers — das heißt die enge Verknüpfung der Elektrizitätsleitung in Metallen und in ihren Verbindungen mit derjenigen in Metalloiden — ist, läßt sich auch noch auf einem anderen Wege zeigen.

Zunächst sind eine große Anzahl von Verbindungen der Metalle untereinander durch die eingehenden Konstitutionsuntersuchungen der letzten 10 Jahre einwandfrei festgestellt. Daß diese Verbindungen ebenso wie reine Metalle metallisch leiten, wird niemand anzweifeln. Sie zeigen in keiner Weise einen greifbaren unvermittelten Unterschied gegenüber den Eigenschaften der reinen Metalle selbst. Andererseits zeigen sie aber gewisse Annäherungen bez. der äußeren Merkmale an die metalloidische Erscheinungsform: erhöhte Sprödigkeit, die sehr oft bis zur Pulverisierbarkeit geht, verminderten Glanz, erhöhten Leitungswiderstand u. a. m.

Weiter zu den Verbindungen zwischen Metallen und Metalloiden übergehend, finden wir unter diesen zunächst eine große Reihe solcher,

---

1) Vgl. l. c., S. 184.

die durch keinerlei Eigenschaften prinzipiell von den Verbindungen der Metalle unter sich abweichen. Bildet ein Metall mit einem Metalloid verschiedene Verbindungen, so haben diese fast stets einen um so deutlicher metallischen Charakter, je höher ihr Atomgehalt an Metall ist. Beispielsweise zeigen metallreiche Phosphide durchaus metallischen Charakter und bilden, mit dem betreffenden Metall selbst zusammen geschmolzen, wirkliche Metallegierungen oder gar Mischkristallreihen. (Die Legierungen des Kupfers mit der Verbindung Cu_3P zeigen beispielsweise sogar in jeder Beziehung deutlichste Analogie ihrer Eigenschaften mit den Legierungen von Kupfer mit Cu_3Sb oder Cu_4Sn.[1])) Mit abnehmendem Metallgehalt erhalten sie dann allmählich den Charakter glanzloser mürber Pulver. Ähnlich steht es mit den Boriden, Siliciden, Sulfiden und sogar den Oxyden. Auch Sauerstoff hat sich als einwandfreier Legierungsbildner in vielen Fällen, so z. B. in dem System[2]) $Cu—Cu_2O$ gezeigt. Vielfach tritt gar, so in dem bereits erwähnten System $Fe—Fe_2Si$, Isomorphismus zwischen den Verbindungen und den reinen Metallen auf. So bilden die meisten hochschmelzenden Metalle mit ihren Metalloidverbindungen fast stets in größerem oder geringerem Maße Mischkristallreihen.

Es bestehen daher kontinuierliche Übergänge sowohl direkt von den Metallen zu metallreichen Verbindungen derselben mit Metalloiden, wie auch auf dem Umweg über die Verbindungen der Metalle unter sich.

Innerhalb des Reiches der Metall-Metalloidverbindungen finden wir dann schon eine schlechterdings unübersehbare Variation der Eigenschaften in allen Übergängen. Durch Variation der metallischen Komponente bis nahe an den metalloidischen Charakter, und der metalloidischen bis nahe an den metallischen, ferner durch Variation des Atomverhältnisses in den meist recht zahlreichen Verbindungen lassen sich in dreifacher Richtung alle erdenklichen Übergänge konstruieren.

Die Reihe beginnt mit Körpern wie Ni_2Si, Fe_3C, Co_2As, Cu_3P, Mn_3B, MnB, SbS, endigt etwa mit Körpern wie ZrO_2, TiO_2, SiO_2 und bildet hier den Übergang zu den Verbindungen der Metalloide unter sich.

Wir gelangen auf diese Weise durch das ganze Reich hindurch über Silicide, Karbide und Phosphide zu den Sulfiden, Metalloxyden, Erdmetalloxyden und Erden.

Königsberger wies auch in der Tat darauf hin, daß auch die

1) Vgl. z. B. Heyn u. Bauer, Metallurgie 4, 242—247, 257—266, 1907.
2) Heyn, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 1—23, 1904.

Leitfähigkeit der Erden bei hohen Temperaturen „metallisch" ist. Das gleiche Resultat brachten die eingehenden Untersuchungen von Horton.[1])

Und damit sind wir bereits bei Körperklassen angelangt, welche nach ihren elektrischen und allgemeinen Eigenschaften den Metallen jedenfalls schon weit ferner stehen als die elementaren Metalloide. Man hat daher jedenfalls keinen Grund, diese außerhalb zu stellen, nur wegen ihres elementaren Charakters. Die Übergänge zwischen ihnen und den Verbindungen sind ja auch in jeder Hinsicht noch unvermittelter als zwischen letzteren und den Metallen, die eben betrachtet wurden.

Es scheint mir deshalb ein sprunghafter Übergang zwischen Metallen (inkl. metallischen Modifikationen der Metalloide) und absoluten Nichtleitern unter den Metalloiden nicht wahrscheinlich.

Daß ich auch zwischen durchsichtigen Oxyden, Sulfiden usw. und anderen kristallisierten Salzen keine Grenze ziehen möchte, wurde schon gesagt.

Nach alledem scheint es wohl nicht unbegründet, mit nur ganz geringer Erweiterung der Anschauungen Königsbergers dieselben bis zur äußersten Konsequenz zu führen, und zu sagen:

1. **Alle kristallisierten Stoffe leiten ohne Ausnahme nicht elektrolytisch, sondern „metallisch", wenn auch häufig in nicht meßbarem Grade. Danach wäre also der Ausdruck „metallisch" nicht mehr der geeignete, weil nicht das Wesen der Sache treffend, und man würde besser einen Ausdruck wie „alytisch", „kristallisch" oder dgl. wählen.**

Die Abhängigkeit des „alytischen" Widerstandes von der Temperatur ist entsprechend dem von Königsberger gegebenen Kurventypus anzunehmen. Die exakte Gültigkeit der Formel werden die Resultate der von ihm selbst unternommenen Messungen erproben. Die Berechtigung der Deutung der Konstanten q als Dissoziationswärme Metall-Elektron müßte der weitere Ausbau der Elektronentheorie bestätigen; derselbe müßte auch die Aufklärung des Widerspruches bez. der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur im Felde der vollständigen Elektronendissoziation (Elektronentheorie: W proportional $\sqrt{T}$, Empirie: W nahezu proportional T) noch bringen.

2. Bei den Elementen rückt das Widerstandsminimum (Umkehrpunkt) mit dem wachsenden elektronegativen Charakter derselben zu höheren Temperaturen. Bei den Metallen liegt der Umkehrpunkt dem

1) Phil. Mag. (1) **11**, 505, 1906.

absoluten Nullpunkt sehr nahe, also im allgemeinen weit unterhalb des Bereiches der Beobachtungen. Bei den Metalloiden befinden wir uns bei Zimmertemperatur und noch höher hinauf noch innerhalb des abfallenden Kurvenstückes der *W*-*T*-Kurve.

3. Bei den Verbindungen kehrt dieselbe Übergangsreihenfolge, unendlich variiert, wieder. Die Verbindungen der Metalle unter sich stehen den Metallen selbst am nächsten. Ihr Widerstand ist größer als der der elementaren Metalle (und demgemäß auch ihre Umkehrtemperatur vermutlich höher[1]). Die Metalloid-Metallverbindungen entfernen sich mit wechselndem Atomgehalt an dem Metalloid und seinem elektronegativen Charakter mehr und mehr von den Metallen und bilden einen kontinuierlichen Übergang zu den Metalloiden.

4. Die elektrolytische Leitfähigkeit zeigt kontinuierliche Übergänge zur „alytischen" nicht. Vielmehr sind beide Vorgänge als wesensverschieden anzusehen. Sie können unter gewissen Umständen gleichzeitig auftreten, mit variierender Temperatur kann mehr und mehr die eine verschwinden, die andere anwachsen und dadurch der Anschein erweckt werden, als fände ein direkter Übergang der einen in die andere statt.

Der elektrolytischen Leitfähigkeit bleibt im wesentlichen das Reich des flüssigen (resp. amorphen) Aggregatzustandes reserviert, weil hier allein infolge der leichten Beweglichkeit eine Elektrizitätsleitung mit Hilfe von Transport der Materie in erheblichem Maße stattfinden kann.

Danach sind also jedenfalls im Bereich der binären Systeme, die man aus Metallen und Metallverbindungen bilden kann, unüberbrückbare Diskontinuitäten nicht mehr vorauszusetzen, wenn auch die Differenzen der absoluten Werte bei den beiden Komponenten häufig sehr große sein müssen, besonders bei tiefen Temperaturen. Wir haben damit die Basis gewonnen, auf der wir eine allgemeine Betrachtung der Leitfähigkeit der Legierungen begründen können, ohne immerfort fürchten zu müssen, hier oder dort in ein prinzipiell unaufgeklärtes Grenzgebiet nach den Metalloiden hin zu geraten.

2. Leitfähigkeit und ihr Temperaturkoeffizient bei reinen Metallen und Verbindungen.

Über Zusammenhänge des absoluten Betrages der Leitfähigkeit reiner Metalle mit irgendwelchen Konstanten in der Gleichung ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, oder auch mit ihrer Stellung im periodischen System läßt sich kaum etwas Sicheres sagen.

1) Denselben Schluß zog aus anderen Gründen Königsberger (l. c.).

Gesetzmäßigkeiten, mit deren Hilfe sich aus den Leitfähigkeiten der Metalle und aus ihrem Atomverhältnis in der Verbindung die Leitfähigkeit der letzteren berechnen ließe, lassen sich ebenfalls zurzeit noch nicht geben. Die einzige Regel, die bislang ohne Ausnahme dasteht, ist die, daß die Leitfähigkeit der reinen Metallverbindungen erheblich geringer ist, als man nach der Mischungsregel berechnen würde. Das zeigt vor allem der Vergleich in Tabelle 1, wo die berechneten und beobachteten Leitfähigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur einander gegenübergestellt sind.

Tabelle 1.

Verbindung	Leitfähigkeit $\times 10^4$	
	berechnet	gemessen
$AuSn$	28	9
$AuSn_2$	20	3
$AuSn_4$	15	4
$CuSn$	35	7,5
Cu_3Sn	48,5	9
Cu_4Sn	51	3
Cu_3Sb	48	5
Cu_2Sb	43	12
$CuZn$	42	32

Daß eine Metallverbindung auch eine höhere Leitfähigkeit haben kann als ihre Komponenten, ist danach, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch höchst unwahrscheinlich. Nur diese Möglichkeit würde uns zu der Hoffnung berechtigen, eine Metallegierung aufzufinden, deren Leitfähigkeit diejenige unserer guten Leiter annähernd erreichte.

Wenn nun im folgenden auch über den Temperaturkoeffzienten Betrachtungen angestellt werden sollen, so soll stets der relative gemeint sein. Seine exakte Definition lautet:

$$\Pi = \frac{1}{W} \frac{dW}{dt}. \tag{3}$$

Gleichwohl ist diese Form des Temperaturkoeffizienten für uns vorerst nicht verwertbar. Um die in der Literatur gegebenen Daten verwerten zu können, deren Genauigkeitsgrenze für diesen exakten Ausdruck im allgemeinen nicht ausreicht, sind wir vorläufig noch auf einen weniger exakten angewiesen, und wir wählen als solchen die Bezeichnungsweise Matthiessens[1]), da wir auf seine Messungen und

1) Alle nicht gegebenen Zitate sind im Literaturverzeichnis der Arbeit I und II gegeben.

die von ihm erkannten Gesetzmäßigkeiten vorläufig noch oft werden zurückgehen müssen. Wir greifen zu diesem Zwecke das beliebige Temperaturintervall von 0—100° heraus.

Da ja bei reinen Metallen auch nach Königsbergers Theorie bei höheren Temperaturen der bisher übliche quadratische Ausdruck für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur eine durchaus hinreichende Beschreibung der Tatsachen darstellt, resp. gemäß Königsbergers Theorie die Dissoziation der Elektronen vom Metallion schon nahe am absoluten Nullpunkt sehr vollständig ist, so besteht nach wie vor die Berechtigung, wo es sich nur um höhere Temperaturen handelt, sich an die ungenauere, aber bequemere alte Formel zu halten. Dabei darf jedoch nie außer acht gelassen werden, daß wir jederzeit darauf gefaßt sein müssen, besonders bei Metallen, die den Metalloiden nahe stehen, oder bei gewissen Metall-Metalloidverbindungen, ja vermutlich sogar in Verbindungen der Metalle unter sich plötzlich auf Abweichungen zu stoßen, in denen sich die Nähe der Umkehrtemperatur bemerkbar macht. (Oberhalb 0° ist allerdings eine scharfe Wendung der Kurve niemals zu erwarten.) Wir setzen also:

$$\frac{W_{100}-W_0}{W_0}=\frac{\varkappa_0-\varkappa_{100}}{\varkappa_{100}}=\frac{P_\varkappa}{100}. \tag{4}$$

Dann ist $P_\varkappa$ die prozentische Zunahme des Widerstandes durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100° oder der Leitfähigkeit $\varkappa$ durch Erniedrigung derselben von 100 auf 0°.

Mit demselben Recht ließe sich aber auch die prozentische Abnahme der Leitfähigkeit, P_a, durch Erhöhung der Temperatur von 0 auf 100°, den Rechnungen zugrunde legen und man hätte dann die Gleichung:

$$\frac{\varkappa_0-\varkappa_{100}}{\varkappa_0}=\frac{W_{100}-W_0}{W_{100}}=\frac{P_a}{100}. \tag{5}$$

Der Zusammenhang zwischen $P_\varkappa$ und P_a ergibt sich aus Gleichung (4) und (5):

$$\frac{P_a}{P_\varkappa}=\frac{x_{100}}{x_0}=\frac{W_0}{W_{100}}=1-\frac{P_a}{100}=\frac{100-P_a}{100},\ P_\varkappa=\frac{100\,P_a}{100-P_a}. \tag{6}$$

Es zeigt sich hieraus, daß P_a und $P_\varkappa$ im allgemeinen einander nicht proportional sind. Nur unter der Bedingung, daß P_a nur wenige Einheiten beträgt — und diese ist, wie wir sehen werden, fast in allen wichtigen Fällen (bei Anwesenheit von Mischkristallen) erfüllt — wird die Proportionalität der beiden Größen angenähert erreicht. Jedenfalls ist der durch willkürliche Vertauschung der beiden Größen gemachte Fehler unter dieser Voraussetzung weitaus geringer als der Grad der Unsicherheit, der zurzeit noch über die Größe des Temperatur-

koeffizienten der reinen Metalle selber besteht. Nachfolgende Tabelle 2, welche eine Zusammenstellung der Werte von P_a und P_z nach einigen von den zuverlässigsten Untersuchungen verschiedener Forscher gibt,

Tabelle 2.
Temperaturkoeffizient der reinen Metalle.

Metall	P_a	P_z	Gewährsmann
Pb	28,6	40,1	Jaeger und Diesselhorst
	29,9	42,7	Lorenz
Sn	30,2	43,3	"
	31,1	45,2	Dewar und Fleming
	30,0	42,9	Jaeger und Diesselhorst
	29,1	41,1	Ihle
Bi	32,2	47,5	Lorenz
	29,7	42,2	Jaeger und Diesselhorst
	34,6	52,9	Dewar und Fleming
Zn	27,1	37,2	Jaeger und Diesselhorst
	32,8	48,8	Dewar und Fleming
Cd	29,3	41,5	Lorenz
Cu	30,3	43,5	Dewar und Fleming
	28,4	39,7	Jaeger und Diesselhorst
Ag	29,3	41,5	Dewar und Fleming
	27,4	37,8	Jaeger und Diesselhorst
Au	27,9	38,7	Dewar und Fleming
	28,9	40,7	Ihle
	25,8	34,9	Jaeger und Diesselhorst
Pt	26,2	35,5	Dewar und Fleming
	26,5	36,1	Jaeger und Diesselhorst
Fe	51,0	104,1	Dewar und Fleming
Ni	38,8	63,4	Fleming

zeigt, wie groß hier die Abweichungen der Meßresultate voneinander sind. Wäre der spezifische Widerstand der reinen Metalle exakt der absoluten Temperatur direkt proportional, so wäre in Gleichung 4:

$$P_z = 36{,}63$$

und nach Gleichung (6):

$$P_a = 26{,}81.$$

In Wahrheit bewegt sich P_a zwischen 27 und 31, P_z zwischen 37 und 45, und die Werte schwanken für verschiedene Metalle kaum mehr.

als die Angaben verschiedener Forscher für dieselben Metalle. Neben der mangelnden Reinheit des Materials rufen hier noch unaufgeklärte Umstände, besonders jedenfalls die Art der thermischen und mechanischen Vorbehandlung des Materials große Unsicherheiten hervor.

Illustriert diese Tabelle die altbekannte Tatsache, daß für die reinen Metalle der Temperaturkoeffizient ungefähr den gleichen Wert besitzt, so gibt sie vor allem auch eine Genauigkeitsgrenze (von etwa 5 Proz.), über die hinaus wir der Zuverlässigkeit der aus früherer Zeit in der Literatur vorhandenen Daten und den daraus abgeleiteten Regeln und Gesetzmäßigkeiten nicht werden vertrauen dürfen.

Was nun den Temperaturkoeffizienten der reinen Metallverbindungen anbetrifft, so ist derselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur noch wenig untersucht. Durch Extrapolationen, die ich zur Orientierung bei Legierungen, die solche Verbindungen enthielten, anstellte (l. c. II., S. 81), die aber nur ein ungefähres Resultat geben konnten, gelangte ich zu folgenden Werten des Temperaturkoeffizienten für 4 Metallverbindungen:

Tabelle 3.

Temperaturkoeffizient der reinen Verbindungen.

Verbindung	*Pa*	
Ag_3Sn	26,8	vgl. II, Tabelle 5
$CuSn$	22,0	vgl. II, Tabelle 5
$AuSn_4$	22,4	vgl. II, Tabelle 5
$CuZn$	etwa 29	vgl. II, S. 83.

Diese Werte unterscheiden sich von den bei reinen Metallen beobachteten nur wenig, doch sind sie offenbar etwas kleiner. Im Sinne der Gleichung Königsbergers würde sich daraus, in Übereinstimmung mit seiner Vermutung (vgl. S. 189), ergeben, daß die Umkehrtemperatur ein wenig höher liegt, was auch mit der erwähnten allgemeinen Neigung der intermetallischen Verbindungen gewisse Annäherungen an den metalloidischen Charakter zu zeigen in Einklang steht.

Wir schließen diese Vorbetrachtung mit folgender Feststellung.

1. Die absoluten Werte der Leitfähigkeit der Metallverbindungen sind kleiner als die Mischungsregel erwarten lassen würde.

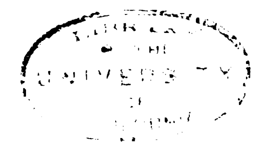
2. Während der Temperaturkoeffizient der reinen Metalle im Temperaturgebiet von 0 bis 100^0 ungefähr gleich ist, ist er bei den Metallverbindungen etwas kleiner, so daß der Umkehrpunkt bei etwas höherer Temperatur zu erwarten ist.

3. Legierungen.

Sind wir hiernach über die reinen Metalle und Metallverbindungen so weit als möglich orientiert, so können wir uns den aus ihnen zu bildenden Legierungen zuwenden. Sehen wir von komplizierteren Ausnahmefällen ab, indem wir voraussetzen, daß etwa entstehende Verbindungen sich stets vollständig bis zum Verschwinden mindestens einer der beiden Komponenten bilden, so können die Legierungen alle immer nur aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt sein, und es läßt sich eine Legierungsreihe mit m-Verbindungen zerlegen, in $m+1$ einzelne Systeme, in welchen teilweise die Verbindungen anstatt der reinen Metalle als die Komponenten anzusehen sind. Es entstehen somit aus den einzelnen Metallen und ihren chemischen Verbindungen im weiteren alle Legierungen in wechselnden Verhältnissen entweder, indem die beiden legierten Bestandteile (reine Metalle oder Verbindungen) zu heterogenen Gemengen sich zusammenschmelzen lassen oder indem sie teils in allen, teils in begrenzten Konzentrationsverhältnissen zu homogenen Mischkristallen sich vereinigen. Es hat sich nun gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten, die sich über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konstitution geben ließen, ganz unverändert gültig sind, ohne Unterschied, ob reine Metalle oder Metallverbindungen als die Ausgangskomponenten einer gegebenen Legierungsreihe anzusehen sind. Es soll deshalb in Zukunft ein Unterschied zwischen Verbindungen und reinen Metallen nicht gemacht werden und demgemäß Legierungsreihen, welche eine oder mehrere Verbindungen enthalten, durch Schnitte entsprechend den Konzentrationen dieser Verbindungen in einzelne Systeme aus je zwei Verbindungen oder aus einer Verbindung und einer reinen Komponente zerlegt gedacht werden. Wir betrachten also im folgenden nur Systeme ohne Verbindungen einheitlich durch das ganze Konzentrationsgebiet von 0—100 Proz. hindurch. Bei Vorhandensein von Verbindungen sind die Prozentgehalte an den beiden reinen Metallen in solche an den betreffenden Verbindungen umzurechnen, so daß sich also in der neuen Berechnungsweise wieder Systeme von 0 bis 100 Proz. ergeben.

Es möge nun zuerst gefragt werden, in welcher Weise in derartigen Systemen die Leitfähigkeit resp. der Widerstand von der Konzentration — und zwar ist hier naturgemäß die Volumenkonzentration in Rechnung zu setzen — abhängt, unter der Voraussetzung, daß nicht durch sekundäre Erscheinungen irgendwelcher Art der Widerstand eine Vergrößerung oder Verringerung erfährt. Man wird sicherlich im ersten Moment geneigt sein anzunehmen, daß entweder der Widerstand eine lineare Funktion der Volumenkonzentration der Komponenten sein müsse,

3*



oder die Leitfähigkeit. Folgende kurze Überlegung zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Denkt man sich den einfachsten Fall, daß die beiden Komponenten in gleichen Mengen vorliegen und zweitens, daß sämtliche kleinsten Teile (mögen dies nun Kriställchen, Molekeln oder Atome sein) von kongruenter Gestalt — etwa Würfel — sind, und daß sie den ganzen Raum schachbrettartig erfüllen, so daß jedes Würfelchen an seinen sämtlichen sechs Flächen von Würfeln der anderen Komponente berührt ist, so erhält man im ebenen Durchschnitt parallel zu einer Würfelfläche einen Schnitt, wie ihn Fig. 1 darstellt. Die schraffierten

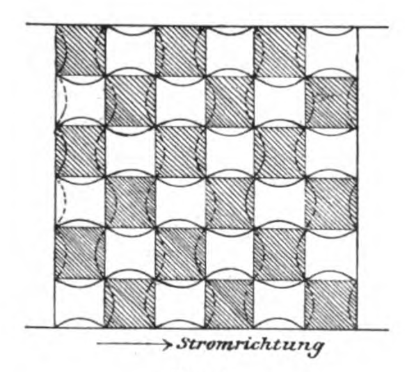


Fig. 1.

Quadrate stellen Würfel der einen Komponente, die weißen solche der anderen dar. Der Widerstand eines weißen Würfels sei W_1, der eines schwarzen W_2. Durchfließt dieses Gebilde nun ein Strom und zwar, um wieder das Einfachste anzunehmen, in Richtung einer Würfelkante, so könnte man zunächst versucht sein, jede Säule in Richtung des Stromes einzeln zu betrachten. Der Widerstand einer einzelnen Säule bestehend aus l-Würfeln würde sein $\frac{l}{2} W_1 + \frac{l}{2} W_2$ und der des ganzen Leiterstückes, bestehend aus q solchen parallelen Säulen $\frac{l}{q} \frac{W_1 + W_2}{2}$. Wollte man andererseits den Leiter in Scheiben von der Dicke eines Würfels normal zur Stromrichtung sich zerlegt denken, so würde die Leitfähigkeit $\varkappa_1$ einer solchen Scheibe aus q Würfeln sich ergeben zu $\frac{q}{2} \frac{1}{W_1} + \frac{q}{2} \cdot \frac{1}{W_2}$ oder der Widerstand zu $\frac{1}{\frac{q}{2}\left(\frac{1}{W_1} + \frac{1}{W_2}\right)}$ und endlich der Widerstand des ganzen Leiters bestehend aus l solchen Scheiben

$\frac{2 l W_1 \cdot W_2}{q (W_1 + W_2)}$ · Die Resultate sind durchaus nicht identisch. Im ersten Falle würde der Widerstand, im zweiten die Leitfähigkeit als eine lineare Funktion der Volumenkonzentration sich ergeben. Für eine Legierung von 50 Vol.-Proz. Silber mit 50 Vol.-Proz. Wismut würde sich beispielsweise der spez. Widerstand nach der ersten Gleichung zu 618, nach der zweiten zu 297 ergeben. In der Tat macht man im ersten Falle stillschweigend die Voraussetzung unendlich dünner Isolationswände um die einzelnen Säulen in Richtung des Stromes, im zweiten die ebensolcher Blättchen aus unendlich gut leitendem Material normal zur Stromrichtung. Man erhält darum im ersten Falle den Widerstand zu groß, im letzteren zu klein.

In Wahrheit erleidet der Strom, wenn er in zwei nebeneinanderliegenden verschiedenen Würfeln entlang läuft, in dem schlechter leitenden einen schnelleren Spannungsabfall als in dem anderen, es entsteht deshalb an der Trennungswand eine Potentialdifferenz, welche den Strom zum Teil durch dieselbe hindurch treibt. Das führt zu einem Bilde der Äquipotentialkurven und Stromlinien wie es Fig. 1 gibt, welche ja ohne weiteren Kommentar nunmehr verständlich sein wird.

Die Berechnung des Widerstandes einer Legierung unter Ausschluß sekundärer Erscheinungen stellt sich demnach als ein kompliziertes und bislang ungelöstes mathematisches Problem heraus. Die Lösung desselben wäre von außerordentlichem Wert, da nicht allein die exakten Gesetze der Abhängigkeit des Mischkristallwiderstandes — von denen fraglos sehr wertvolle Aufklärungen über das Wesen des metallischen Zustandes zu erwarten sind — ohne Erfüllung der obigen Vorbedingung gar nicht konstruierbar sind (vgl. weiter unten), andererseits dasselbe Problem auch für die spez. Widerstände gemischter Metallschmelzen, gemischter Gase oder gemischter Elektrolyte usw. die gleiche Bedeutung hat.

Auf Grund der Empirie läßt sich bislang ebensowenig eine Lösung des Problems geben. Wir besitzen nur wenige Untersuchungen, die zur Entscheidung dieser Frage herangezogen werden könnten, und auch diese liefern wegen zufälliger ungünstiger Umstände widersprechende Resultate. Es werden am Schluß einige Hinweise bezüglich der Auswahl des Materials für Untersuchungen in diesem Sinne gegeben werden.

Angesichts der hier noch bestehenden Unsicherheit ist es selbstverständlich, daß auch die Gesetzmäßigkeiten der Abhängigkeit des Widerstandes, resp. der Leitfähigkeit von der Konzentration nur erst

Näherungsregeln sein können. Es ist als ein besonders günstiger Umstand zu betrachten, daß die charakteristische Leitfähigkeits-Erniedrigung, welche, wie wir sehen werden, für gewisse Gruppen von Legierungen charakteristisch ist, bei weitem die Grenzen der eben gegebenen Unsicherheit übersteigt. Im folgenden ist, wo die Differenz der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten klein genug war, um ein solches Verfahren zu gestatten, sowohl die Leitfähigkeit wie der Widerstand bei Abwesenheit sekundärer Erscheinungen schlechthin als linear abhängig von der Konzentration angesehen worden. Damit tritt zum zweiten Male eine Ungenauigkeit in die Grundlagen der weiteren Ausführungen ein, die zu beachten ist.

4. Gesetz von Matthiessen.

Es ist nun noch notwendig, auf ein Gesetz von Matthiessen einzugehen, das sich besonders wichtig bei der Ableitung der Gesetze über den Temperaturkoeffizienten der Legierungen erwiesen hat.

Nach Matthiessen ist ganz allgemein in jeder binären Legierung das Verhältnis der nach der Mischungsregel berechneten Leitfähigkeit $\varkappa_m$ zu der beobachteten, $\varkappa$, gleich dem Verhältnis des nach der Mischungsregel berechneten Temperaturkoeffizienten P_m zu dem beobachteten P. Dieses empirische Gesetz läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = \frac{P_m}{P}. \tag{7}$$

Da nun P_m bei fast allen Metallen nahezu den gleichen Wert 29 ± 2 hat, so ergibt sich:

$$\frac{\varkappa_m P}{\varkappa} = P_m = 29 + 2, \tag{7a}$$

d. h. der Temperaturkoeffizient einer beliebigen Legierung multipliziert mit dem dieser eigentümlichen Quotienten der berechneten und tatsächlichen Leitfähigkeit muß immer wieder dieselbe Konstante ergeben.

Die Richtigkeit dieser Beziehung, die Matthiessen selbst schon durch eine Reihe eigener Messungen belegte, fand ich auch an den späteren Daten, die wir den verschiedenen Forschern verdanken, bestätigt (vergl. l. c. II. Tab. 4). Die P_m-Werte, die sich aus den mitgeteilten Daten der Leitfähigkeit und der Temperaturkoeffizienten berechnen ließen, zeigten in der Tat eine deutliche Konstanz. In den Legierungen von Eisen und Nickel finden sich die abnorm hohen Temperaturkoeffizienten dieser Metalle wieder.

Bei der außerordentlichen Bedeutung, die im weiteren das Ge-

setz von Matthiessen bei der Ableitung der wichtigen Gesetze über den Temperaturkoeffizienten hat, ist es wohl nötig, noch einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Matthiessen selbst hielt sein Gesetz nur bei einer beschränkten Anzahl von Legierungen für zutreffend. Andere Legierungen, die er in einer besonderen Tabelle zusammenstellte, fügten sich diesem Gesetze nicht. Es ließ sich jedoch nunmehr nachweisen, daß diese Ausnahmen nur scheinbare waren. Es stellte sich nämlich heraus, daß alle diese Legierungen Verbindungen enthielten, was Matthiessen noch unbekannt war, und daß, wenn man, wie oben angegeben, die binären Systeme entsprechend diesen Verbindungen zerlegt, in den entstehenden Einzelsystemen für sich die Regel Matthiessens in der Tat volle Gültigkeit behält, sobald man in entsprechender Weise die Werte der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten für die reinen Metalle durch die Verbindungen ersetzt.

Ein anderer Einwand gegen das Gesetz von Matthiessen wurde von Barus erhoben, welcher andere Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit der Legierungen und ihrem Temperaturkoeffizienten aufstellte. Auf diese Kontroverse bin ich in einer besonderen Arbeit (IV) näher eingegangen. Es stellte sich heraus, daß sich die Widersprüche zwischen beiden Forschern ohne Schwierigkeit beseitigen lassen. Barus greift gewisse Gruppen von Legierungen heraus und es gelingt ihm, für diese gemeinsame Gleichungen aufzustellen, welche von denjenigen Matthiessens stark abweichen, ihnen gleichwohl nicht widerstreiten, sondern sogar eine wertvolle Bestätigung derselben ergeben. Als einzige Abweichung blieb nur bestehen, daß nach Matthiessen P_a (vergl. S. 32) nach Barus $P_\varkappa$ dem Gesetze zugrunde zu legen ist. Die Differenz der beiden Ausdrücke lag jedoch auch hier innerhalb der Genauigkeitsgrenzen des Gesetzes überhaupt. Der Streit erledigt sich völlig, wenn man auf die willkürliche Beschränkung auf die Temperaturen 0^0 und 100^0 überhaupt verzichtet, und statt P_a oder $P_\varkappa$ die Größe Π dem Gesetze zugrunde legt. Dadurch erhält dasselbe die Form:

$$\frac{\Pi}{\Pi_m} = \frac{\varkappa}{\varkappa_m} \text{ (vergl. Gl. 7).} \qquad (8)$$

Die Berechtigung der hierin enthaltenen Erweiterung und Verallgemeinerung wurde von mir durch experimentelle Untersuchungen [1]) an Gold-Eisen-Legierungen geprüft, worauf im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch zurückzukommen sein wird.

1) Dieselben werden in der Phys. Zeitschrift veröffentlicht werden.

Zweiter Teil.

Die Beziehungen zwischen der Konstitution und Leitfähigkeit der Legierungen.

Im nachfolgenden zweiten Teile der Arbeit soll nun von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten und im Anschluß daran über das zurzeit vorliegende zahlenmäßige Material an Leitfähigkeitsuntersuchungen Bericht erstattet werden, ohne nochmals auf eine Beweisführung selbst einzugehen, da dieselbe durch die zitierten Arbeiten dem Verfasser hinreichend gebracht zu sein scheint.

Da in jenen Wert darauf gelegt wurde, das aufgefundene Material vollständig heranzuziehen, mußten auch die vielen, teils in metallographischer, teils in elektrischer Hinsicht unvollständigen Untersuchungen berücksichtigt werden, aus denen positive Beweise nicht hergeleitet werden konnten, an denen vielmehr nur gezeigt werden konnte, daß sich die vorhandenen Daten ohne Schwierigkeit auf diese oder jene Weise mit den gegebenen Gesetzmäßigkeiten in Einklang bringen ließen. Verschiedentliche neueste, genauere Untersuchungen haben nun auch in mehreren solchen Fällen völlige Aufklärung gebracht, nicht immer in der früher vom Verfasser vermuteten Weise, wohl aber stets in voller Übereinstimmung mit den gegebenen Gesetzmäßigkeiten.

1. Mischkristallfreie Legierungen.

Mischkristallfreie Legierungen haben sich, entgegen früheren Ansichten, als eine relativ seltene Erscheinung herausgestellt. Nach den neuesten Feststellungen ist das Auftreten von Mischkristallen weit weniger an die chemische oder physikalische Ähnlichkeit der zusammentretenden Komponenten geknüpft, als an eine gewisse spezifische Fähigkeit gewisser einzelner Elemente, Mischkristalle zu bilden (vergl. I, S. 427—429).

Es hat sich gezeigt, daß, während viele Metalle eine ausgeprägte Neigung zeigen, mit fast allen anderen Elementen bis zu gewissen Konzentrationen hin Mischkristalle zu bilden, andere Metalle, und zwar, hauptsächlich die niedrigschmelzenden, diese Fähigkeit sehr wenig zeigen. An Metallen, welche diese Fähigkeit überhaupt nicht zeigen, kommen nur Zinn, Blei, Quecksilber, Kadmium, Magnesium und mit Einschränkungen Zink in Frage. Tritt ein Metall, ohne Fähigkeit Mischkristalle zu bilden, mit einem andern, das diese Fähigkeit im Gegenteil hat, zu einer Legierung zusammen, so pflegen bei denjenigen Konzentrationen, die sich dem ersten Metalle anschließen, keine Mischkristalle, an der Seite des andern Metalles jedoch Mischkristalle in



reichlichem Maße aufzutreten. Diese Verhältnisse erfahren auch dann keine Änderung, wenn die betreffenden Legierungen Verbindungen enthalten. Wir haben daher außer den gegenseitigen Legierungen von Zinn, Zink, Kadmium und Blei (Magnesium-Legierungen sind wegen ihrer Sprödigkeit nicht untersucht) noch einige andere mischkristallfreie Systeme, z. B. Zinn — Ag_3Sn, Zinn — $CuSn$, Zinn — $AuSn_4$, Blei — $AuPb_2$ usw.

Für solche mischkristallfreie Legierungen gilt nun, wie schon Le Chatelier erkannte, das Gesetz, daß ihre Leitfähigkeit in erster Annäherung linear von der Konzentration abhängig ist. Fig. 2 gibt als Beispiele die Leitfähigkeitskurven der drei Kadmium-Legierungen (mit Zink, Zinn und Blei), welche schon von Matthiessen untersucht worden sind. Es zeigt sich, daß, während die Linearität für das System Zinn-Kadmium recht exakt ist (dasselbe gilt von den Systemen Zink-Zinn und Zinn-Blei) in den Systemen Zink-Kadmium und Blei-Kadmium die Abweichungen schon deutlich sind.

In Fig. 3 sind umgekehrt die Widerstandswerte, die aus den vorigen Leitfähigkeitswerten berechnet sind, zu Kurven vereinigt, und

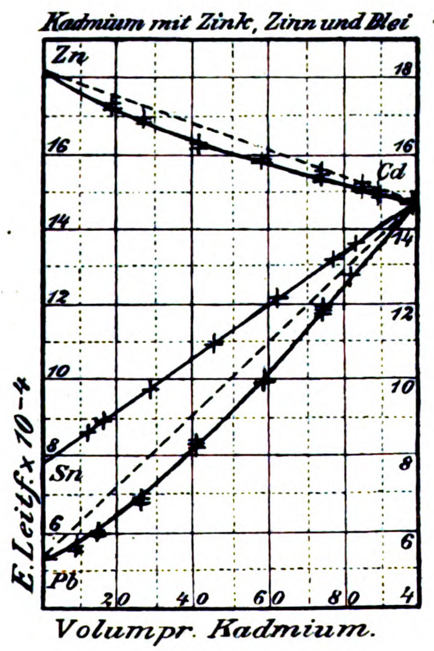


Fig. 2.

es zeigt sich, daß wir nunmehr Linearität im System Zink-Kadmium haben, während in den beiden anderen Systemen deutlich Abweichung sich zeigt. Wie man sieht, läßt sich aus diesen Daten eine Ent-

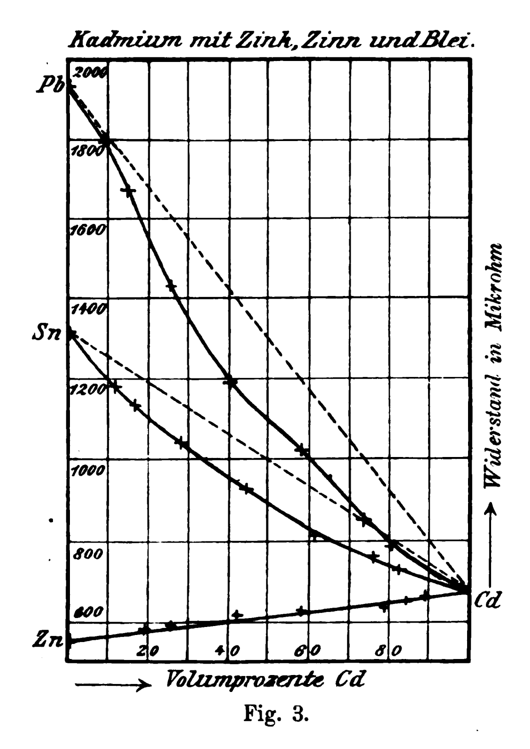


Fig. 3.

scheidung, ob Leitfähigkeit oder Widerstand linear aufzufassen sind, nicht geben. Dasselbe gilt von den Legierungen Blei-Zinn, Zink-Zinn. In allen diesen Fällen ist die Differenz der Leitfähigkeit der beiden Komponenten zu gering, um eine unanfechtbare Entscheidung zuzulassen.

Wir stellen daher nur fest, daß innerhalb der gegebenen Genauigkeitsgrenzen bei mischkristallfreien Legierungen vorerst sowohl der Widerstand, als auch die Leitfähigkeit als annähernd lineare Funktionen[1]) der Volumenkonzentration angesehen werden können.

1) Es mag hier darauf hingewiesen werden, daß die Abweichungen des Widerstandes von der Linearität ungefähr von der Größenordnung sind, wie sie nach der thermoelektrischen Theorie von Rayleigh (resp. Liebenow), von der gegen Ende der Arbeit die Rede sein wird, erwartet werden könnten.

Soll nun die obige Regel nicht allein auf die zufällige Versuchstemperatur beschränkt bleiben, sondern allgemeine Gültigkeit erhalten, so ist es notwendig, daß in diesen Legierungen die Temperaturkoeffizienten gleichfalls linear von der Konzentration abhängen. Da nun die Temperaturkoeffizienten aller Metalle bei gewöhnlichen Temperaturen ungefähr gleich sind, so muß dasselbe auch für diese Legierungen gelten. Diese Folgerung, die schon **Matthiessen** und **Vogt** zogen, bestätigten sie durch eine Reihe von Messungen, welche in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Das gleiche Resultat folgt aus

Tabelle 4.

Gemischte Reihe nach **Matthiessen** und **Vogt**.

Legierungen von der Zusammensetzung	*Pa*
Sn_6Pb	30,18
Sn_4Cd	28,89
Sn_2Zn	30,12
$PbSn$	29,41
$ZnCd_2$	29,86
$SnCd_4$	29,08
$CdPb_6$	27,74

Tabelle 5.

Blei-Zinn nach **Weber**.

Gewichts-Prozent Blei	*Pa*
0	30,0
10,06	29,3
21,65	29,1
33,47	28,7
40,27	29,0
50,14	28,1
60,01	27,4
100	28,6

einer Arbeit von **Weber**, aus dessen Angaben die Tabelle 5 berechnet worden ist. Es zeigt sich, daß die einzelnen Werte sogar noch weniger schwanken, als die für die entsprechenden reinen Metalle in Tabelle 2

gegebenen. Wir folgern also daraus mit Hilfe der Erkenntnis, daß es sich hier um mischkristallfreie Legierungen handelt, folgendes.

Der Temperaturkoeffizient der mischkristallfreien Legierungen ist dem der reinen Metalle gleich.

Findet man umgekehrt den Temperaturkoeffizienten P_a einer Legierung gleich 27 oder größer, so enthält dieselbe keine Mischkristalle (magnetische Legierungen ausgenommen).

Verfolgt man den Widerstand dieser Legierungen bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur herab, so muß überall der Verlauf bis zu den tiefsten Temperaturen dem bei reinen Metallen beobachteten analog sein, das heißt, wir müssen nahe am absoluten Nullpunkt der Temperatur ein plötzliches starkes Ansteigen finden. Jedenfalls kann uns die einfache Überlegung nichts anderes erwarten lassen, als daß, wenn der Widerstand beider Kristallarten unendlich wird, ein einfaches Gemenge beider kein anderes Verhalten zeigen kann. Liegt bei tiefen Temperaturen der Umkehrpunkt des Widerstandes der beiden reinen Komponenten recht ungleich weit vom absoluten Nullpunkt, so werden die Widerstand-(W-) Konzentration-(K-)Kurven in einem gewissen Bereich einen sehr steilen Verlauf annehmen.

Bei höheren Temperaturen ist der Verlauf der W-T-Kurven, ebenso wie bei reinen Metallen derartig, als würde beim absoluten Nullpunkt nahezu der Wert 0 erreicht. Das ist in Fig. 4 graphisch dargestellt.

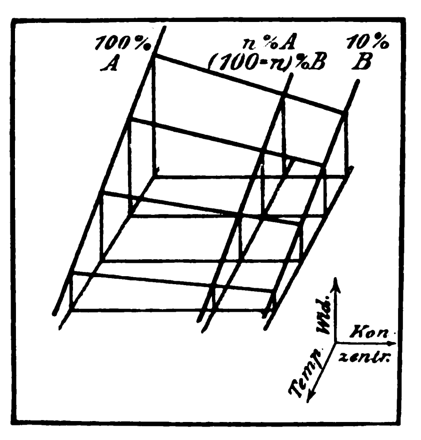


Fig. 4.

Auf den Achsen des räumlichen Koordinatensystemes sind der Widerstand W vertikal, die Konzentration K horizontal und die ab-

solute Temperatur T normal zur Zeichenebene eingetragen. Vereinfachend ist die Abhängigkeit des Widerstandes von K wie von T linear gezeichnet worden.

Zu beachten ist, daß die gewonnene Regel durchaus mit Matthiessens Gesetz in Einklang steht. In den vorliegenden Legierungen ist nahezu:

$$\frac{\varkappa_m}{\varkappa} = 1,$$

folglich nach Gleichung (7)

$$P = P_m = 29 \pm 2,$$

was wir bestätigt fanden.

Es läßt sich aus der Literatur erkennen, daß die erhaltenen Messungsdaten recht wenig von der thermischen Vorbehandlung des Materials abhängig sind. Das ist in der Tat auch leicht verständlich, da die Leitfähigkeitswerte hier nur von den Mengenanteilen der beiden Komponenten abhängig und diese durch thermische Behandlung nur in relativ engen Grenzen variierbar sind. Wir werden später bei mischkristallhaltigen Legierungen dem entgegengesetzten Falle begegnen.

2. Legierungen mit vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

Es war schon erwähnt worden, daß eine Anzahl von Metallen sich auszeichnet durch eine außerordentliche Fähigkeit, mit anderen Mischkristalle zu bilden. Es sind dies fast durchweg die hochschmelzenden [1]) Metalle und besonders die Metalle der Platingruppe mit den angrenzenden Reihen Mangan-Eisen-Kobalt-Nickel, Kupfer-Silber-Gold, in geringerem Maße auch Chrom-Wolfram-Molybdän und dazu noch Aluminium. [2]) Vollständige Mischbarkeit in kristallisiertem Zustande finden wir daher besonders häufig in den gegenseitigen Legierungen dieser Metalle, besonders dann, wenn eine nahe Verwandtschaft der beiden Komponenten im Sinne des periodischen Systems noch dazu kommt. So ist vollständige Mischbarkeit im kristallisierten Zustande erwiesen, z. B. in den Systemen: Gold-Silber, Platin-Kupfer [3]), Gold-Kupfer [4]) u. a. m.

---

1) Interessant ist der Umstand, daß die etwaigen, nur bei tiefer Temperatur beständigen allotropen Modifikationen dieser Metalle eine weit geringere Fähigkeit zu Mischkristallbildungen zeigen, wie das ja im System Fe-Fe_3C beispielsweise allgemein bekannt ist.

2) Über die anderen Erdmetalle ist noch nichts bekannt.

3) cf. Dörinckel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 337, 1907.

4) In der zitierten Arbeit I war entsprechend den bis dahin vorliegenden Untersuchungen das System Gold-Kupfer unter die Systeme mit

Für alle diese Legierungen gilt nun die Gesetzmäßigkeit, die Le Chatelier in genialer Weise schon im Jahre 1895 — also lange bevor sich ein Beweis dafür erbringen ließ — im wesentlichen richtig vermutete: In allen diesen Legierungen tritt eine starke Erhöhung des Widerstandes oder, was dasselbe ist, Erniedrigung der Leitfähigkeit ein. Die Leitfähigkeitskurven der Gold-Silber- und der Gold-Kupfer-Legierungen, welche wir den Untersuchungen Matthiessens und anderer verdanken, sind in Fig. 5 und 6 wiedergegeben. Sie dürfen als typisch gelten für alle Systeme mit vollständiger Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

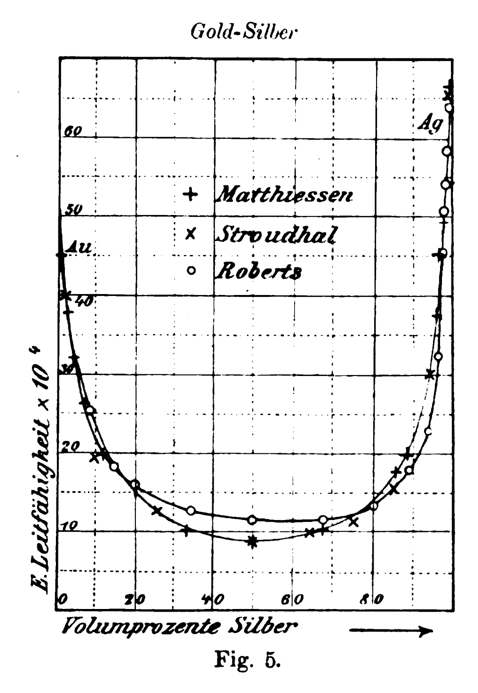


Fig. 5.

Charakteristisch für die Kurven ist folgendes: Sie fallen, von den reinen Metallen ausgehend, zunächst stets fast senkrecht ab.

begrenzter Mischbarkeit eingereiht worden, wodurch sich dann gewisse Schwierigkeiten, den kontinuierlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve mit der Unterbrechung der Mischkristallreihen in Einklang zu bringen, ergaben. Es ist ein neuer Beweis für die Zuverlässigkeit der gegebenen Gesetzmäßigkeiten, daß durch eine neue und genauere Konstitutionsuntersuchung von Kurnakow und Zemczuzny die Kupfer-Gold-Legierungen in der Tat als ununterbrochene Mischkristallreihe erwiesen wurden.

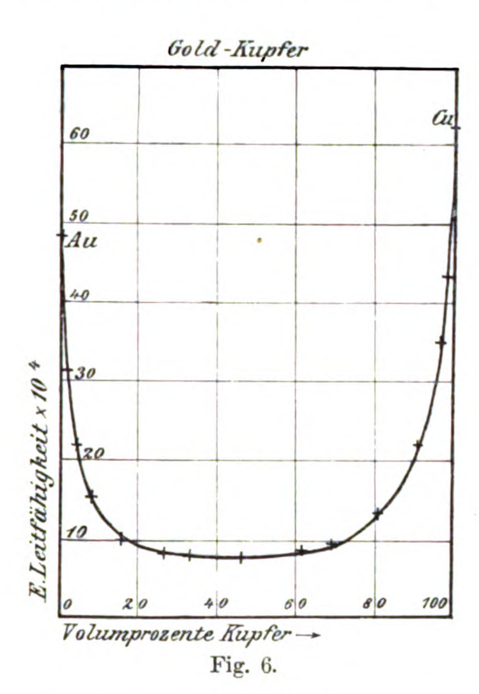


Fig. 6.

Die Senkung nimmt dann mit wachsendem Zusatz mehr und mehr ab, bis bei mittleren Konzentrationen ein Minimum der Kurve erreicht wird. Es erzeugt also der Zusatz einer gewissen Menge eines zweiten Metalls zuerst eine ungleich stärkere Erniedrigung der Leitfähigkeit als der gleiche Zusatz bei bereits erreichtem höheren Gehalt an demselben. Das Minimum beträgt im System Gold-Silber etwa ein Sechstel des nach der Mischungsregel berechneten Betrages, im Systeme Gold-Kupfer noch weniger und geht bei anderen Legierungen sogar meist im Minimum auf $^1/_{20}$ bis $^1/_{50}$ des ursprünglichen Betrages herunter.

Es werden dafür noch Belege angeführt werden. Wir finden diese starke Erniedrigung der Leitfähigkeit in allen metallischen Mischkristallen noch in zahlreichen anderen Beispielen wieder, wenn auch dort in Ermangelung genügender Vollständigkeit ganze Kurven aus den mitgeteilten Daten nicht zu konstruieren sind.

In allen Fällen sind die Leitfähigkeitserniedrigungen in den Mischkristallreihen von einer ganz anderen Größenordnung als die bei den mischkristallfreien Legierungen auftretenden Abweichungen der ge-

messenen Werte von der geraden Linie (vergl. auch weiter unten Fig. 14 u. 15).

Konstruiert man aus den Leitfähigkeitskurven die Widerstandskurven, so erhält man Kurvenformen, wie sie Fig. 7[1]) zeigt. Der Anstieg an den beiden Enden ist bei weitem nicht so scharf wie der

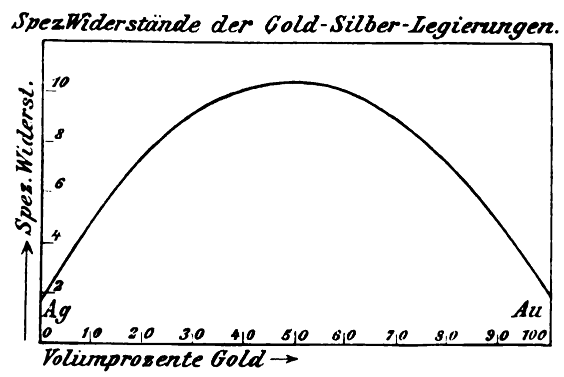


Fig. 7.

Abfall der Leitfähigkeitskurven. Die in ihren Endpunkten an die Kurve gelegten Tangenten schmiegen sich einem verhältnismäßig großen Kurvenstück sehr eng an. In der Mitte erreichen die Kurven ein flaches Maximum.

Stellt man den ursprünglichen Widerstand W_1 der Legierungen, welchen man beobachten würde, wenn eine Erhöhung durch Gegenwart von Mischkristallen nicht stattfände, durch die gerade Verbindungslinie zwischen den Widerstandswerten der beiden reinen Metalle dar, so gibt die Erhebung der Widerstandskurve über dieser Geraden den sekundären, bei Mischkristallreihen hinzutretenden Widerstand W_2.

Frägt man nun nach der Abhängigkeit dieses Widerstandes W_2 von der Konzentration (K), so läßt sich zunächst feststellen, daß sie in erster Linie bestimmt wird durch das Produkt der prozentischen Konzentrationen K und $(100—K)$ der beiden Komponenten, daß also eine Gleichung von der Form:

$$W_2 = K(100—K)\,C$$

eine annähernde Darstellung der Abhängigkeit gibt. C ist dabei eine Konstante, über deren Wesen sich vorläufig nichts Gewisses aussagen läßt. In beistehender Tabelle 6 sind für die Gold-Silber- und Gold-Kupfer-

1) Entnommen aus Liebenow, Z. f. Elektroch. 4, 1897.

Tabelle 6.

Gewährsmann	Volumprozent *Au*, *K*	W	W_1	$W_2 = W - W_1$	$K(100\text{-}K)$	$C.100 = \frac{W_2}{K(100\text{-}K)} . 100$
AgAu	0	15,00	15	0	—	—
	1,17	20,28	15,065	5,21	116	(2,24)
	1,74	24,75	15,098	9,65	171	(5,64)
	2,68	26,50	15,05	11,35	260	(4,36)
	5,84	36,4	15,33	21,07	550	3,83
	11,02	50,21	15,62	34,59	980	3,53
	14,18	59,3	15,80	43,5	1216	3,58
	19,86	71,64	16,12	55,52	1615	3,44
	33,14	92,0	16,87	85,13	2210	3,85
Matthiessen	49,79	102,8	17,81	85,50	2500	3,40
	66,47	92,5	18,75	73,75	2230	3,30
	79,86	71,64	19,51	52,13	1610	3,24
	85,61	60,0	19,83	40,17	1230	3,27
	88,80	52,5	20,01	32,5	994	3,26
	94,07	39,36	20,31	19,05	558	3,41
	97,27	30,69	20,48	10,21	265	3,85
	98,23	28.14	20,54	7,60	174	(4,36)
	98,81	25,4	20,58	4,82	118	(4,08)
	100	20,64	20,64	0	—	—
AgAu	0	15,21	15,21	0	—	—
	5	33,29	15,47	17,82	475	3,75
	15	65,61	15,91	49,70	1273	3,90
	25	87,90	16,50	71,40	1873	3,81
Stroudhal	35	100,79	17,02	83,77	2273	3,69
	50	105,85	17,79	88,06	2500	3,52
	50	106,67	17,79	88,88	2500	3,55
	75	81,74	19,08	62,66	1873	3,35
	90	51,88	19,85	32,03	900	3,56
	100	20,37	20,37	0	—	—
CuAu	0	16,1	16,1	0	—	—
	1,46	23,0	16,165	6,835	144	(5,97)
	3,53	28,2	16,26	11,96	340	3,52
	9,06	45,22	16,51	26,71	824	3,24
	11,43	52,27	16,62	35,65	1013	3,52
	19,36	75,5	16,97	58 53	1562	3.75
	31,07	107,2	17,51	89,69	2140	4,19
Matthiessen	38,05	120,1	17,86	102,24	2357	4,34
	53,20	131,0	18,52	112,48	2490	4,51
	73,15	118,5	19,42	99,08	1964	5,04
	83,83	97,68	19,91	77,77	1356	5,73
	91,54	66,78	20,26	46,52	775	6,00
	95,76	45,42	20,45	24,97	406	6,15
	97,72	32,15	20,54	11,61	223	(5,20)
	100,00	20,64	20,64	0	—	—

Legierungen die Konstanten C aus den Messungen Matthiessens und Stroudhals[1]) berechnet worden. Die Konstanz ist im ersteren Falle unbezweifelbar; C hat hier etwa den Wert 0,035. Die Abweichungen schwanken regellos, teils nach der negativen, teils nach der positiven Seite hin. Daß sie bei kleinem Gehalt an der einen Komponente erheblicher sind, ist leicht zu verstehen, da in diesen Fällen Verunreinigungen der Legierungen und analytische Unsicherheiten bei der Bestimmung der zugesetzten Menge große prozentuale Schwankungen von K und damit von C herbeiführen. Diese Werte sind deshalb eingeklammert.

Bei den Gold-Kupfer-Legierungen sind die Werte von C nicht mehr konstant. Ihre Veränderlichkeit zeigt einen systematischen Gang: die Werte wachsen mit dem Goldgehalt. Das deutet darauf hin, daß die gegebene Gleichung noch nicht allen Ansprüchen genügt. Weitläufige Berechnungen, die ich an komplizierteren Beispielen (vgl. Näheres über diese im weiteren Verlauf der Arbeit) durchführte, die jedoch noch nicht ganz spruchreif sind, machten es mir wahrscheinlich, daß das Atomgewicht der Elemente hier nicht ohne Einfluß ist. Je nach dem Atomvolumen ist eine kleine Korrektion der in Volumenprozenten gegebenen Konzentrationen notwendig, um völlige Deckung der nach obiger Gleichung berechneten Kurven mit den gemessenen Werten zu erzielen. Für Gold und Silber haben die Atomvolumina die einander sehr nahe liegenden Werte 10,1 und 10,2, Kupfer hingegen hat den schon stark abweichenden Wert 7,1. Daher hier die Abweichung.

Immerhin sind die vorhandenen verwertbaren Daten noch recht spärlich, und es wären hier neue weitere Messungen sehr wünschenswert. Am Schluß der Arbeit (vgl. fünften Teil) soll auf diese besonders hingewiesen werden.

Da nach Matthiessens Gesetz die Erniedrigung der Temperaturkoeffizienten der Erniedrigung der Leitfähigkeit proportional sein soll, so ist zu erwarten, daß die Kurven des Temperaturkoeffizienten dieselbe Form mit tiefem Minimum aufweisen, wie die Kurven der Leitfähigkeit. Das ist, soweit die hier schon recht spärlichen Untersuchungen reichen, auch der Fall. In Fig. 8 sind einige vorhandene Daten betr. Silber-Legierungen zur ungefähren Darstellung von Kurven benutzt. Die Kurven zeigen in der Tat ganz denselben Typus wie

1) Die Messungen von Roberts, nach der ungenaueren Methode mit Hilfe der Induktionswage von Hughes ausgeführt und mit den Messungszahlen der anderen Autoren wenig in Übereinstimmung (vgl. Fig. 5), sind hier nicht verwertet worden.

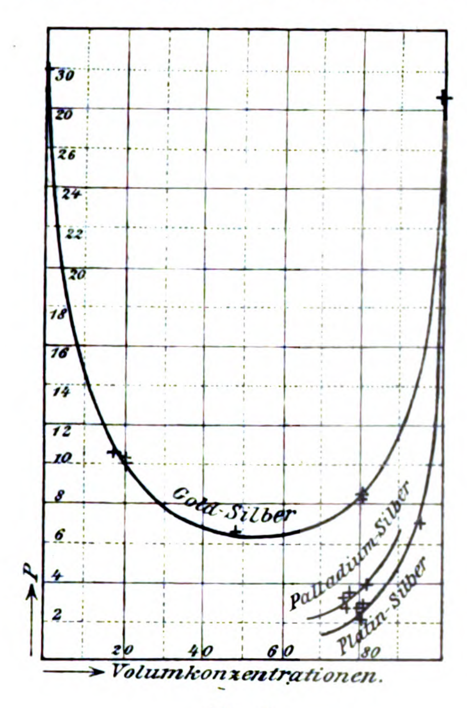


Fig. 8.

diejenigen der Leitfähigkeit selbst. Andere Beispiele finden sich in II, wir können auch hier wieder sagen:

Die Kurven des Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit binärer Legierungen, die eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, fallen von den Werten der reinen Komponenten zuerst sehr steil ab, und haben gegen die Mitte zu ein sehr flaches Minimum, welches nur einen geringen Bruchteil des Temperaturkoeffizienten der reinen Metalle ausmacht.

Durch Einführung des spez. Widerstandes W statt der Leitfähigkeit bringt Matthiessen seine Gleichung auf die Form:

$$P \cdot W = P_m \cdot W_m, \tag{8a}$$

wofür sich nach Gleichung (5) setzen läßt:

$$\frac{W_{100} - W_0}{W_{100}} W = \frac{W_{m_{100}} - W_{m_0}}{W_{m_{100}}} W_m.$$

Denkt man sich W und W_m bei 100^0 genommen, so folgt:

$$W_{100m} - W_{0m} = W_{100} - W_0, \tag{9}$$

d. h. die absolute beobachtete Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur ist der berechenbaren gleich, was sich auch so formulieren läßt: die absolute Zunahme des Widerstandes mit der Temperatur läßt sich für alle binären Legierungen, ob sie Mischkristalle enthalten oder nicht, annähernd nach der Mischungsregel aus den entsprechenden Werten der reinen Komponenten berechnen:

Ferner läßt sich Gleichung (9) auch schreiben:

$$W_{100} - W_{100m} = W_0 - W_{0m}. \qquad (10)$$

W_{100} und W_0 sind darin der gesamte tatsächliche Widerstand der Legierung, W_{100m} und W_{0m} derjenige Widerstand, der ihr bei Abwesenheit von Mischkristallen zukommen würde, im vorhergehenden schon mit W_1 bezeichnet. Die Differenzen sind gleich dem Widerstand W_2, der durch das Vorhandensein von Mischkristallen hervorgerufen wird und sich zu dem ursprünglichen addiert. Gl. (10) besagt nun, daß dieser Widerstand W_2 von der Temperatur unabhängig ist.

Dieses wichtige Resultat ist in Fig. 9 in räumlichen Koordinaten

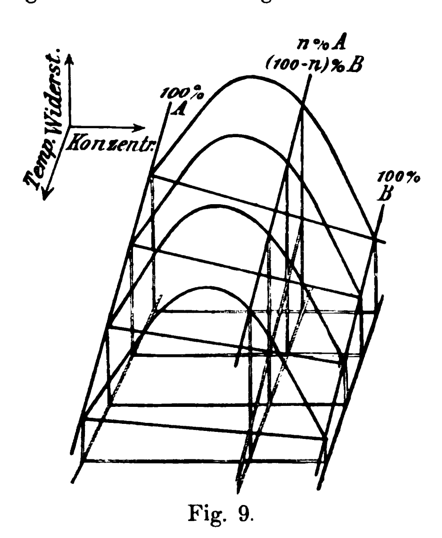


Fig. 9.

veranschaulicht. Der Raumkörper, der den nach der Mischungsregel berechenbaren ursprünglichen Widerstand repräsentiert, ist derselbe, wie der in Fig. 4 dargestellte, W_1. Der bei Mischkristallen hinzutretende Widerstand, im folgenden W_2 genannt, überlagert ihn in Form eines Tonnengewölbes.

Der erste Augenschein belehrt sofort, daß zwischen diesem Tonnengewölbe und dem in Fig. 4 gegebenen Raumkörper ein direkter innerer Zusammenhang nicht bestehen kann. Die bei Mischkristallen beobachtete Erhöhung des Widerstandes kommt also nicht dadurch zustande, daß etwa der ursprüngliche berechenbare Widerstand durch einen gewissen Faktor vergrößert erscheint, sondern er addiert sich demselben zu, zeigt sich durchaus von ihm unabhängig und variiert nicht mit der Temperatur. Auf irgendeine Weise ruft also der Umstand an sich, daß in einem solchen Mischkristall zwei verschiedene Molekelarten (oder Atomarten) vorhanden sind, einen elektrischen Widerstand hervor.

Gegen die vorstehenden Ausführungen ließe sich der Einwand erheben, daß dieselben auf dem Gesetz von Matthiessen fußen, welches nur für einen Temperaturbereich von 0 bis 100^0 gegeben wurde, und man könnte einwenden, daß vielleicht die Konstanz von $W - W_m$ im Intervall von 0^0 bis -273^0 nicht bestehen bliebe. Die Messungen des Verfassers[1]) an Gold-Eisen-Legierungen zeigten jedoch wenigstens an einem Beispiel, daß das Gesetz Matthiessens in der Tat von der Temperatur unabhängig ist. Vor allem lassen sich sodann hier die Messungen von Dewar und Fleming als Stichproben anführen, welche bis etwa -200^0 durchgeführt wurden und ergaben, daß die Konstanz von W_2 überall in diesem ganzen Temperaturgebiet gewahrt bleibt, obgleich in vielen Fällen W ein Vielfaches von W_1 betrug. Fig. 10, die einer, von den genannten Forschern mitgeteilten Kurventafel[2]) entlehnt ist, veranschaulicht sehr augenfällig, wie stets die Neigung der W-T-Kurve der Legierung zwischen den Neigungen der Kurven der beiden Komponenten die Mitte hält.

Da gemäß Königsbergers Darlegungen auch der Widerstand der reinen Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht verschwindet, besteht also bei diesem der Unterschied, den ich bisher voraussetzte, daß nämlich reine Metalle beim absoluten Nullpunkt der Temperatur einen Widerstand nicht besäßen, Mischkristalle hingegen einen erheblichen, nicht mehr. Der Sachverhalt ist vielmehr jetzt der, daß zu dem an sich unendlichen Widerstand der Metalle sich der Mischkristallwiderstand theoretisch noch hinzu addieren würde. Ob

1) Die Untersuchungen werden demnächst in der Physikal. Zeitschr. zur Veröffentlichung gelangen.

2) Systeme vollständiger Mischbarkeit stellen allerdings nur Platin-Silber, Platin-Iridium und vermutlich Platin-Rhodium dar. Die anderen Systeme weisen eine Mischungslücke im kristallisierten Zustande auf.

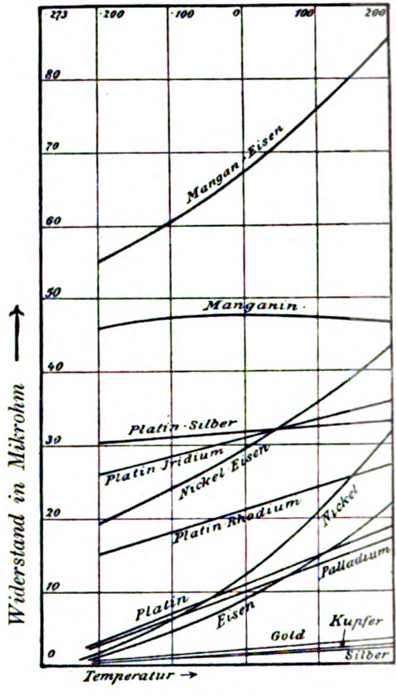


Fig. 10.

auch in der Nähe des Umkehrpunktes, und während des steilen Kurvenanstieges unterhalb desselben die Unabhängigkeit des Mischkristallwiderstandes von der Temperatur dauernd gewahrt bleibt, müßten erst eingehende Messungen dartun. Eine wesentliche Erhöhung des Umkehrpunktes scheint nach Dewars Messungen jedenfalls nicht einzutreten.

Die Leitfähigkeitswerte dieser metallischen Mischkristallreihen sind nicht so völlig unabhängig von der thermischen Vorbehandlung des Materials wie bei den mischkristallfreien Legierungen. Bei nicht genügend verlangsamter Abkühlung entstehen bekanntlich aus der Schmelze in der Regel nicht homogene Mischkristalle, sondern es bilden sich Zonen, indem der Kern der einzelnen Kristallisationspolyeder sich in der Mitte an der höher schmelzenden Komponente und am Rande an der tiefer schmelzenden anreichert. Es haben demnach die zentralen Teile eine andere Leitfähigkeit als die peripheren. Liegt die Konzentration in der Nähe des Minimums der Leitfähigkeitskurve, so ist die Differenz der Leitfähigkeit der einzelnen Zonen sehr gering. In allen anderen Fällen wird ein Zuviel der Leitfähigkeit der äußeren

resp. inneren Zonen, durch ein Zuwenig der inneren resp. äußeren nur größtenteils, aber nicht vollständig ausgeglichen. Dementsprechend läßt sich auch in den Angaben der Literatur immer wieder die Erscheinung feststellen, daß bei zu schneller Kühlung der Legierungen (hartgezogene Drähte, gegossene Stäbe) die Leitfähigkeit stets etwas größer gefunden wird, als nach ausgeführter Homogenisierung, daß jedoch der Betrag der Differenz sich hier stets in relativ geringen Grenzen hält.

3. Legierungen mit begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande.

Beim Auftreten einer Lücke innerhalb der Mischkristallreihen bieten die Erscheinungen gegenüber dem bisher Gegebenen im wesentlichen nichts Neues. Aus den bisherigen Gesetzmäßigkeiten lassen sich für diese Fälle folgende drei Forderungen ableiten:

1. Von den reinen Metallen ausgehend, also innerhalb des Gebietes der Mischbarkeit, muß die elektrische Leitfähigkeitskurve und in derselben Weise auch die Kurve des Temperaturkoeffizienten so verlaufen, wie es die Regel für Mischkristalle verlangt, also fast senkrecht abstürzen, dabei sich ein wenig nach der Mitte umbiegend, bis sie die Konzentration des gesättigten Mischkristalls beiderseits erreicht.

2. Zwischen diesen gesättigten Mischkristallen werden dieselben Verhältnisse zu erwarten sein, wie zwischen reinen Metallen, das heißt, es muß in diesem Konzentrationsgebiet wieder die Leitfähigkeit resp. der Widerstand und ebenso der Temperaturkoeffizient von der Konzentration linear abhängig sein.

3. Die Schnittpunkte der drei Kurvenstücke müssen mit den Sättigungskonzentrationen der Mischkristallreihen zusammenfallen.

Da in jeder Beziehung vollständige Untersuchungen über Legierungen dieser Gruppe in der Literatur nicht vorliegen, untersuchte ich als Beispiel die Blei-Thallium-Legierungen. Dieselben bestehen nach Untersuchungen von Lewkonja[1]) und Kurnakow und Puschin[2]) aus zwei Reihen von Mischkristallen, welche durch eine Mischungslücke voneinander getrennt sind, die bei 0^0 von etwa 6—23 Proz. Blei reicht, also weit zur Bleiseite hin verschoben erscheint. Die Bestimmungen der Widerstände für verschiedene Legierungen, bei variabler Temperatur ausgeführt, ergaben nach der Methode der kleinsten Quadrate Gleichungen für die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur, aus denen sich die Isothermen von $\varkappa$ und Π (gemäß Gleichung 3) be-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 452, 1907.
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 430, 1907.

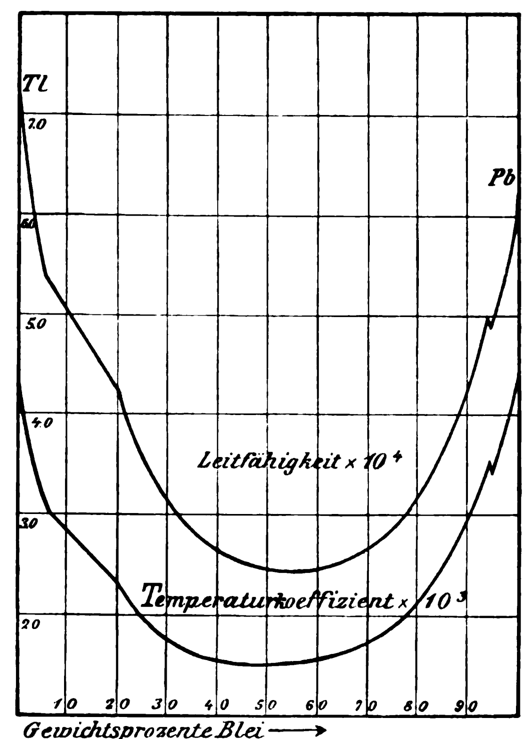


Fig. 11.

rechnen ließen. Für die Temperatur 0^0 sind dieselben in Fig 11 dargestellt. Es sind deutlich die drei einzelnen Kurvenstücke nebeneinander zu unterscheiden. Das größte Stück, das der an das Blei sich anschließenden Mischkristallreihe entspricht, läßt sich durch Extrapolation bis zur Achse des reinen Thalliums weiter führen, welche es bei einem Leitfähigkeitswerte erreichen würde, der etwa das Doppelte der bekannten Leitfähigkeit des Thalliums beträgt. Das führt zu einer wichtigen Bemerkung: das Thallium, sowie die an dieses sich anschließende Mischkristallreihe ist nach Kurnakow und Puschin hexagonal, das Blei, und die an' dieses sich anschließende Mischkristallreihe hingegen regulär. Nun ist das hexagonale, im Thallium isomorph gelöste, im freien Zustande, selbständig jedoch nicht existenzfähige Blei durchaus nicht mit dem bekannten, gewöhnlichen, regulären Blei als identisch anzusehen, und dasselbe gilt in umgekehrter Weise vom Thallium. Es ist daher auch gar nicht zu erwarten, daß beispielsweise

das reguläre, in der großen Blei-Mischkristallreihe gelöst enthaltene Thallium dieselbe Leitfähigkeit haben sollte wie das gewöhnliche Thallium, und daß eine Extrapolation einer der beiden Mischkristallreihen bis zur Achse des gegenüberliegenden reinen Metalles diese bei dem Widerstandswerte desselben erreichen sollte, oder, was dasselbe sagt, daß die beiden Kurvenstücke, die den beiden Mischkristallreihen entsprechen, sich zu einem kontinuierlichen Kurvenzuge müßten vereinigen lassen, wenn man die zwischenliegende Lücke sich fortdenkt.

Die vollständige Analogie zwischen der Leitfähigkeitskurve und der ihres Temperaturkoeffizienten tritt hier deutlich hervor. Die Knicke zwischen den einzelnen Kurvenstücken sind dagegen hier wie überall, wo die Lücke nur klein ist, nicht sehr deutlich ausgeprägt. Mit der Größe der Lücke gewinnen sie sehr an Deutlichkeit (vgl. S. 65). Legierungen von dem hierher gehörenden Typus sind in sehr großer Zahl bekannt. Wir begegnen ihnen überall in den gegenseitigen Legierungen der Metalle der vorher bezeichneten hochschmelzenden Metalle mit starker Fähigkeit zur Mischkristallbildung. Mit den Metallen der anderen niedrig schmelzenden Gruppe bilden die ersteren Metalle fast stets eine oder mehrere Verbindungen. Wir haben dann im Konzentrationsbereich zwischen dem hochschmelzenden Metall und der nächstliegenden Verbindung meistens wiederum denselben Typus der Mischkristallreihen mit zwischenliegender Lücke. Als eingehend untersuchte Beispiele mögen die Legierungen des Kupfers mit Nickel, mit Mangan und mit der Verbindung *CuZn* erwähnt sein.

Die Kurven der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten finden sich für die ersteren Legierungen in den früheren Arbeiten gegeben, wo auch auf die vollständige Analogie derselben untereinander und mit den Resultaten der Konstitutionsuntersuchungen — soweit die Genauigkeit der Bestimmungen reicht — hingewiesen ist.

Die Legierungen des Systems *Cu*—*CuZn* sind dagegen hier herangezogen (Fig 12 und 13). Sie sind besonders interessant, da sie beweisen, daß auch in Systemen, in denen als die eine Komponente eine Verbindung auftritt die gegebenen Gesetzmäßigkeiten ungestört ihre Gültigkeit behalten. In diesem System liegt die Mischungslücke stark nach der Seite von *CuZn* hin verschoben und wegen der Sprödigkeit des Materials in der Nähe dieser Verbindung reichen die Messungen nicht weit genug, um den theoretisch zu erwartenden Knick an dieser Seite nachzuweisen. Auf der Seite der Kupfermischkristallreihe ergibt sich jedoch aus den Messungen der verschiedenen Forscher der Knick sehr deutlich und zwar in beiden Figuren in genauer Übereinstimmung

mit der von Shepherd festgestellten Mischkristall-Konzentration. Um die Probe auf Matthiessens Gesetz zu machen, ist mit Hilfe desselben aus der Leitfähigkeitserniedrigung die Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten berechnet, es ergeben sich Daten, welche, als kleine Kreise in die Fig. 13 eingetragen, sich ebenfalls der Kurve gut einfügen, woraus sich eine deutliche Bestätigung des Gesetzes auch für Systeme mit Verbindungen ergibt (wie erwähnt ganz im Gegensatz zu der Ansicht Matthiessens selbst).

Ganz vollständig sind, wie gesagt, die Messungen in diesem Beispiele nicht. Dasselbe gilt in noch höherem Grade von den übrigen auf diesem

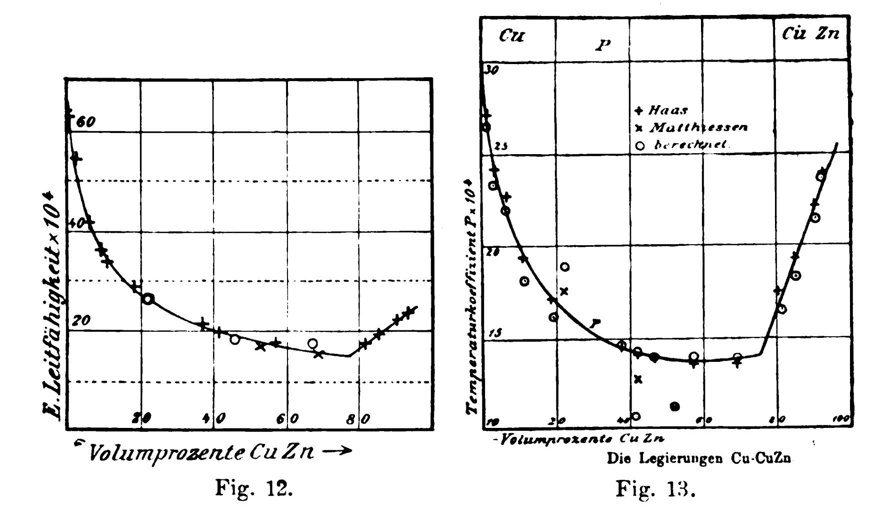


Fig. 12. Fig. 13.

Gebiete vorliegenden Untersuchungen. Zusammenfassend ist bezüglich der Belege, die sich auf Grund der Angaben der Literatur für die zu Anfang dieses Kapitels (vgl. S. 55) aufgestellten drei Forderungen beschaffen lassen, folgendes zu sagen. Was Punkt 1 anbetrifft, so begegnen wir allerdings einer großen und ausnahmslosen Fülle von Bestätigungen. Das Material zu denselben liefert jene früher beschriebene Gruppe hochschmelzender, mischkristallbildender Metalle, in deren Legierungen wir auch stets in der entsprechenden Weise den Abfall der Leitfähigkeitskurven vorfinden.

Für zwei Metalle aus dieser Gruppe, Eisen und Kupfer, existieren so zahlreiche Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Legierungen mit verschiedenen anderen Metallen, daß es lohnend erschien,

diese Daten zu gemeinsamen Figuren zusammenzufassen.[1]) Es sind dabei vollständige Mischkristallreihen ebensogut aufgenommen wie unterbrochene und bei den letzteren die Kurven nur so weit gegeben, als sie innerhalb des homogenen Gebietes liegen. Die Figur der Eisenlegierungen ist hier produziert worden (Fig. 14) und es sind in dieselbe die Resultate der von mir untersuchten Eisen-Goldlegierungen[2]) mit aufgenommen worden. Die allgemeine Gestalt der Leitfähigkeitskurven ist darnach überall dieselbe, der Grad der Erniedrigung jedoch außerordentlich verschieden. Ein Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der Elemente und etwa ihrer Anordnung im periodischen

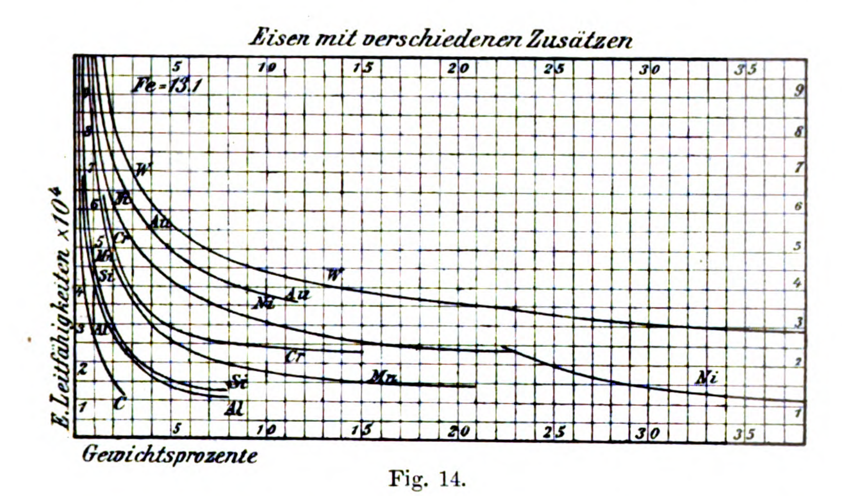


Fig. 14.

System, oder mit ihrer Leitfähigkeit ist vorläufig nicht erkennbar. Hier liegt offenbar ein äußerst lohnendes Problem vor. Der Umstand, daß in vielen von diesen Legierungen das zugesetzte Metall in Form einer Verbindung mit dem Ausgangsmaterial vorliegt, also die Zusätze an Metall in solche an der betreffenden Verbindung genau genommen hätten umgerechnet werden müssen (was in diesen Figuren nicht geschehen ist) und ferner die unbekannte Molekulargröße der betreffenden Verbindung trägt hier jedenfalls zur Verschleierung vermutlich vorhandener einfacher Gesetzmäßigkeiten bei.

Einwandfrei zeigt jedenfalls die Übereinstimmung der Konstitutionsuntersuchungen und der Leitfähigkeitsmessungen, daß überall dem Auf-

1) Vgl. l. c., I, S. 423 u. 426.

2) Noch unveröffentlicht.

treten von Mischkristallreihen der stark abfallende Verlauf der Leitfähigkeitskurve entspricht. So erklärt sich auch aus der Fähigkeit dieser Elemente (Platingruppen und Verwandte, Aluminium und Verwandte) andere Elemente in kristallinischer Lösung aufzunehmen die außerordentliche Empfindlichkeit ihres Leitfähigkeitswertes gegen geringe Verunreinigungen jederart.

Für den zweiten und dritten der oben (S. 55) gegebenen Punkte lassen sich Beweise vorläufig nur in geringer Zahl erbringen. Die Ursache hierfür liegt einmal darin, daß die verschiedenen Forscher, über die Konstitution der von ihnen untersuchten Legierungen noch nicht unterrichtet, keinerlei Veranlassung hatten, gerade in den kritischen Konzentrationen in der Nähe der Sättigungsgrenzen der Mischkristalle ausführliche Untersuchungen zu machen. Aus diesem Grunde fehlten bei den oben zitierten Legierungen vielfach die Messungen gerade an den wichtigsten Stellen.

Ein zweiter Grund ist folgender. Ist die Mischungslücke groß, wie bei den Kupfer-Kobalt-Legierungen, so daß das geradlinige Mittelstück die Leitfähigkeitskurve der Mischkristallreihe noch in ihrem steilsten Verlaufe schneidet, so sind die entsprechenden Knicke so scharf ausgeprägt, daß die Bestimmung der Sättigungskonzentration nach dieser Methode die nach allen anderen Methoden ausgeführten bei weitem an Genauigkeit übertrifft, eine exakte gegenseitige Kontrolle daher nicht möglich ist. Beispiele hierfür liefern die Legierungen des Wismuts, besonders mit Zinn und Blei. Nach den sehr ausführlichen Leitfähigkeits-Untersuchungen Matthiessens, die in Fig. 15 wiedergegeben sind, löst das Wismut etwa 0,5 Proz. dieser, wie auch anderer Metalle in kristallisiertem Zustande auf. Diese Tatsache läßt sich bis zu einem gleichen Genauigkeitsgrade selbst durch die mikrographische Analyse nur sehr mühsam und nur annähernd feststellen.

Die dritte und wichtigste Ursache aber ist folgende.

Da die betreffenden Autoren darüber noch nicht unterrichtet waren, in wie starker Weise vielfach die Einstellung des Gleichgewichts in den Legierungen von der thermischen Behandlung abhängig ist, haben sie unbedenklich meistens ihr Material in Form hartgezogener Drähte oder in sonst rasch gekühltem, niemals in sorgfältig homogenisiertem Material untersucht. Bei den Legierungen der in Rede stehenden Gruppe ist nun aber zum Unterschied von den früher besprochenen Gruppen, der Grad der Einstellung des Gleichgewichtes von allergrößtem Einfluß auf die gemessenen Leitfähigkeitsbeträge. Denken wir uns beispielsweise eine Legierung, deren Zusammensetzung der Sättigungs-

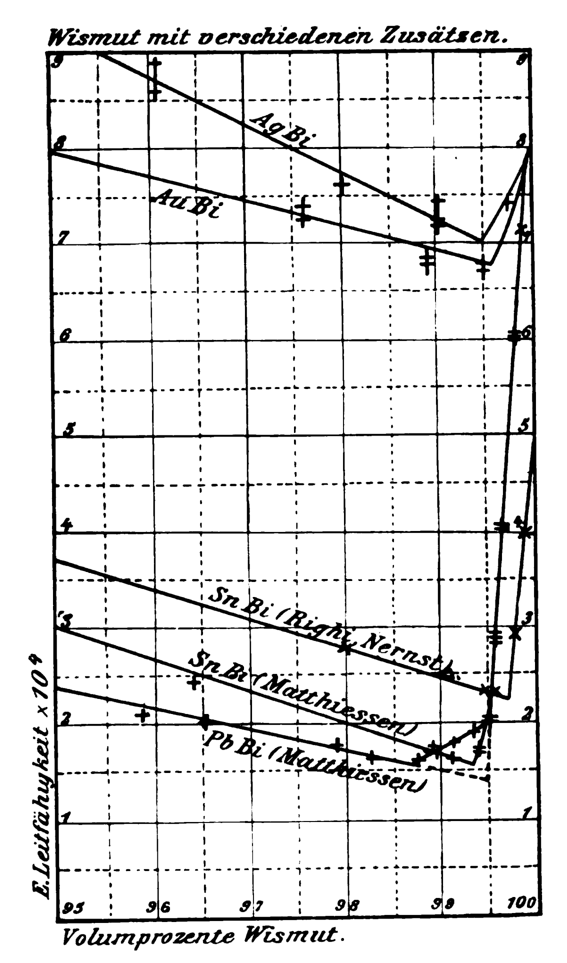


Fig. 15.

konzentration einer Mischkristallreihe entspricht, so scheiden sich bei der Abkühlung aus dem geschmolzenen Zustande zuerst Mischkristallkonzentrationen aus, welche von der Ausgangskonzentration abweichen und dem einen reinen Metalle näher liegen, und es muß, wenn beständige Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Schmelze und ausgeschiedenem Metall nicht möglich ist, eine heterogene Restlegierung entstehen, deren Konzentration innerhalb der Mischungslücke liegt. Während nun im allgemeinen die zuerst ausgeschiedenen Legierungsteile eine um vieles zu hohe Leitfähigkeit haben werden, haben die

Restkonzentrationen, welche im Gebiet der Lücke liegen, nicht mehr, wie es früher bei ununterbrochenen Mischkristallreihen der Fall war, eine im entsprechenden Maße zu kleine Leitfähigkeit. Je nach der Neigung jenes geraden Mittelstückes der Leitfähigkeitskurve, das der Lücke entspricht, nimmt nach Überschreiten der Sättigungskonzentration die Leitfähigkeit nur noch in geringem Maße ab, bleibt konstant oder nimmt gar zu. Es muß deshalb in schnell gekühlten Legierungen dieser Art die Leitfähigkeit je nach den zufälligen Bedingungen ganz erheblich zu groß gefunden werden. Dies zeigt sich besonders deutlich an Messungen, die Sturm an Aluminium-Zink-Legierungen ausführte, sowie in den Arbeiten Chwolsons[1]) und Chevaliers.[2]) Ebenso bemerkt man an Matthiessens Messungen der Wismut-Blei-Legierungen in Fig. 16 eine kleine unregelmäßige Abschrägung der Ecke und meine eigenen Beobachtungen beim experimentellen Studium der Gold-Eisen-, Blei-Wismut und Thallium-Wismut-Legierungen zeigten dieselbe große Empfindlichkeit der Leitfähigkeitswerte gegen die thermische Vorbehandlung innerhalb und in der Nähe von Mischungslücken.

Es ist daher verständlich, daß die vorhandenen Untersuchungen, bei denen als Versuchsmaterial fast durchweg gezogene Drähte verwendet wurden, jedenfalls auf sorgfältige Erreichung des Gleichgewichtes durchaus in keiner Weise Wert gelegt war, den zu erwartenden geradlinigen Verlauf im Gebiete der Mischungslücke vorläufig nirgends ganz einwandfrei zeigen und häufig eine scharfe Übereinstimmung der Schnittpunkte der drei Kurvenstücke mit den nach anderen Methoden bestimmten Sättigungskonzentrationen nicht nachweisbar ist. Es scheint jedoch dieser Punkt auch völlig belanglos, denn, gibt man zu, daß für homogene metallische Mischkristallreihen eine gewisse Kurvenform der Leitfähigkeit charakteristisch ist, für heterogene Gemenge eine andere, so ist die einfache logische Folgerung die, daß die Knickpunkte mit den kritischen Konzentrationen sich decken müssen.

Um noch in Kürze auch hier auf das Raum-Diagramm: Temperatur-Konzentration-Widerstand einzugehen, sei nur in Kürze erwähnt, daß beim Auftreten einer Lücke das in Fig. 9 gegebene Raum-Diagramm nur geringe Modifikationen erfährt. Im allgemeinen wird der Lücke das Auftreten eines flachen Daches entsprechen, welches von dem Tonnengewölbe der Fig. 9 ein größeres oder kleineres Stück abschneidet. Ist die Ausdehnung der Lücke unabhängig von der Temperatur, so

1) Mel. d. St. Petersb. X, 379—417.

2) Journ. de Phys. [4] 1, 157—163, 1902.

wird auch hier die Erhebung des sekundären Widerstandes über den primären konstant sein. Ist sie dagegen veränderlich mit der Temperatur, so erscheint das flache Dach dementsprechend mehr oder weniger gegen die Fläche des primären Widerstandes geneigt und es ergeben sich innerhalb der Lücke abnorme, unter Umständen sogar negative Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (positive der Leitfähigkeit).

4. Ausnahmen von Matthiessens Regel.

Aus der Gleichung:

$$\frac{\varkappa}{\varkappa_m} = \frac{P_a}{P_{am}}$$

folgt, daß P_a und P_{am} stets das gleiche Vorzeichen besitzen müssen. Da also alle reinen Metalle bei gewöhnlicher Temperatur einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzen, dürfte auch bei ihren Legierungen ein negativer Temperaturkoeffizient nicht auftreten.

Nun ist jedoch bekannt, daß es eine Reihe von Legierungen gibt, deren Temperaturkoeffizient gleich null oder gar schwach negativ ist. Dieser Fall tritt beispielsweise bei den Kupfer-Nickel-Legierungen (Konstantan) und noch deutlicher bei den Kupfer-Mangan- und verwandten Legierungen (Manganin) auf.

Die Kurve des Widerstandes einer solchen Manganin-Legierung enthält beispielsweise Fig. 10.

Eine Erklärung solcher Ausnahmen selber könnte man zunächst teilweise darin suchen, daß die Legierungen Systemen mit begrenzter Mischbarkeit im kristallisierten Zustande angehören und innerhalb der Mischungslücke, wie oben erwähnt, bei starker Abhängigkeit ihrer Ausdehnung von der Temperatur sehr wohl negative Temperaturkoeffizienten auftreten können, ohne daß damit ein Widerspruch gegen Matthiessens Regel gegeben ist.

In den vorliegenden Fällen läßt sich jedoch die Erklärung viel einfacher geben auf Grund nicht stabiler Zustände in der Legierung. Arbeiten von Blood[1]) und Nichols[2]) zeigten, daß der negative Temperaturkoeffizient dieser Legierungen durch genügendes Anlassen sich ausnahmslos in einen recht deutlichen positiven überführen läßt. Mit Hilfe unserer neuesten Kenntnisse über die Konstitution der betreffenden Legierungen verstehen wir also die Erscheinungen jetzt dahin, daß vor der vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes während der

1) Blood, Thesis Cornell Univ. 1889.
2) Amer. Journ. of Science [3] **39**, 471, 1890.

Temperaturveränderungen der Grad der Gleichgewichtseinstellung sich verändert, und damit auch die Leitfähigkeitswerte, so daß unwahre Werte des Temperaturkoeffizienten beobachtet werden.

Dritter Teil.

Ergebnisse und Nutzanwendungen.

Für die Technik ergeben sich aus den obigen Feststellungen einige nützliche Notizen. Da Metallverbindungen allgemein eine weitaus niedrigere Leitfähigkeit besitzen, als man nach der Leitfähigkeit ihrer Komponenten erwarten sollte, und da ferner unsere guten Leiter (Kupfer, Silber, Gold, Alûminium) zu den Mischkristalle bildenden Metallen gehören und deshalb durch Zusätze jederart sogleich eine außerordentliche Erniedrigung ihrer Leitfähigkeit erleiden, so muß das Suchen nach einer gut leitenden neuen Legierung als höchst aussichtslos bezeichnet werden. Andrerseits wird man Legierungen, die als Widerstände Verwendung finden und dementsprechend nicht nur einen hohen spezifischen Widerstand, sondern womöglich auch einen geringen Temperaturkoeffizienten besitzen sollen, noch in reichlicher Auswahl auffinden können. Man wird derartige Legierungen in solchen binären Systemen suchen müssen, welche in nicht zu geringem Maße Mischkristalle bilden, jedoch Verbindungen nicht enthalten, einerseits weil das Auftreten der letzteren ein Anwachsen des Temperaturkoeffizienten auf den Wert der reinen Metalle und außerdem eine unerwünschte starke Sprödigkeit mit sich bringt.

Daß die Leitfähigkeitsuntersuchungen nach Klarstellung der Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Konstitution ein wertvolles Hilfsmittel abgeben können bei der Erforschung der Konstitution der Legierungen, ist nach dem Vorstehenden leicht zu ersehen.

Eine ausführliche Darlegung der Anwendbarkeit der Leitfähigkeitsuntersuchung zu diesem Zweck wird in Kürze an anderer Stelle gegeben werden, so daß hier von einer Besprechung abgesehen werden kann. Nur einige Bemerkungen von allgemeinerem Interesse mögen hier eingeschaltet sein. Die Sättigungskonzentrationen wie die chemischen Verbindungen müssen sich im allgemeinen aus den Leitfähigkeitskurven unzweideutig ablesen lassen. Die von Liebenow auf Grund seiner thermoelektrischen Theorie (vgl. weiter unten) der Widerstandserhöhung ausgesprochene Ansicht, daß Verbindungen in einer Legierungsreihe sich stets durch eine scharfe Spitze in der Leitfähigkeitskurve verraten müßten, hat sich nicht bestätigt. Bildet eine Verbindung Mischkristalle

nicht, so entspricht ihr nur ein mehr oder weniger deutlicher Knick (ev. Maximum oder Minimum) mit zwei anschließenden geraden Kurvenstücken. Liegt der ihr zukommende Wert zufällig nahe der geraden Verbindungslinie zwischen den Werten der beiden benachbarten Verbindungen, resp. Komponenten, so kann, wie das ja auch bei anderen physikalischen Eigenschaften (Dichte, Härte usw.) häufig eintritt, der Knick sehr schwach ausgeprägt sein, ev. sogar ganz verschwinden.

Existieren hingegen Mischkristalle, so ist ein solches Übersehen ausgeschlossen. Die charakteristische und eigenartige Form der Leitfähigkeitskurven von Mischkristallreihen, welche so sehr von den entsprechenden Kurven anderer physikalischer Eigenschaften abweicht, wird die Leitfähigkeitsuntersuchungen häufig gerade da zum entscheidenden Kriterium machen, wo andere Methoden versagen. Bildet eine Verbindung nach beiden Seiten hin beim Überschuß der einen wie der anderen Komponente Mischkristalle, so entspricht ihr auf der Leitfähigkeitskurve eine scharfe Spitze. Es tritt manchmal der Fall ein, daß in einer Reihe von Mischkristallen sich einer findet, welcher ohne Änderung seiner Zusammensetzung schmilzt und kristallisiert. Es liegt dann nahe, solche Kristalle als Verbindungen anzusprechen. Gerade in diesem Falle — d. h. bei der Existenz von Mischkristallreihen nach beiden Seiten hin — muß dann aber eine solche Verbindung, wenn sie wirklich als Legierung anzusehen ist, eine scharfe Spitze der elektrischen Leitfähigkeitskurve zeigen. Hier begegnen wir also einem neuen Kriterium für den Begriff der Verbindung gegenüber dem homogenen unverändert schmelzenden Mischkristall. In diesem zeigen sich die merkwürdigen Hemmungen des elektrischen Stromes, die bei dem geringsten Gehalt einer zweiten Atom- oder Molekülart im homogenen Kristall sich durch die starke Abnahme der Leitfähigkeit verraten; in der reinen Verbindung ist der ganze Raum des Kristallinnern mit ganz gleichartigen Molekeln erfüllt und darum die elektrische Leitfähigkeit eine maximale.

Die Grenzkonzentrationen einer etwaigen Mischungslücke zwischen zwei Mischkristallreihen prägt sich im allgemeinen um so schärfer aus, je größer die Lücke ist. Ist die Lücke nur sehr klein, so weicht das geradlinige Stück, welches ihr auf der Leitfähigkeitskurve entspricht, oft nur sehr wenig von dem Kurvenverlauf bei vollständiger Mischbarkeit ab und es können dann wohl die den Sättigungskonzentrationen entsprechenden Knicke gelegentlich übersehen werden. Je größer dahingegen die Lücke wird, d. h. je näher den Achsen der beiden reinen Komponenten die Mischkristallkurven von dem geradlinigen Mittelstück

geschnitten werden, desto steiler verlaufen sie im Augenblick des Einschneidens und desto schärfer prägt sich daher der Knick aus. Ganz geringe Löslichkeit im kristallisierten Zustande scheint bislang nach keiner Methode so scharf nachgewiesen werden zu können wie durch die Leitfähigkeitserscheinungen.

Um eine Anschauung davon zu geben, wie sich im allgemeinen bei kompliziert zusammengesetzten Legierungen die Leitfähigkeitskurven darstellen, sind im folgenden als Beispiele die Gold-Zinn-, Kupfer-Zinn- und Kupfer-Antimon-Legierungen herangezogen.

Bezüglich der Gold-Zinn-Legierungen ist in Fig. 16 die Leitfähigkeitskurve mit dem auf Grund der thermischen Analyse nach Vogel entworfenen Diagramm zusammengestellt. Es existieren darnach die drei Verbindungen $AuSn$, $AuSn_2$ und $AuSn_4$. Außerdem existieren Mischkristalle vom reinen Gold bis zu einem Gehalt von etwa 8 Proz. Zinn. Dementsprechend finden wir auf der Leitfähigkeitskurve einen steilen Abfall vom reinen Gold aus, dann einen scharfen Knick und im weiteren

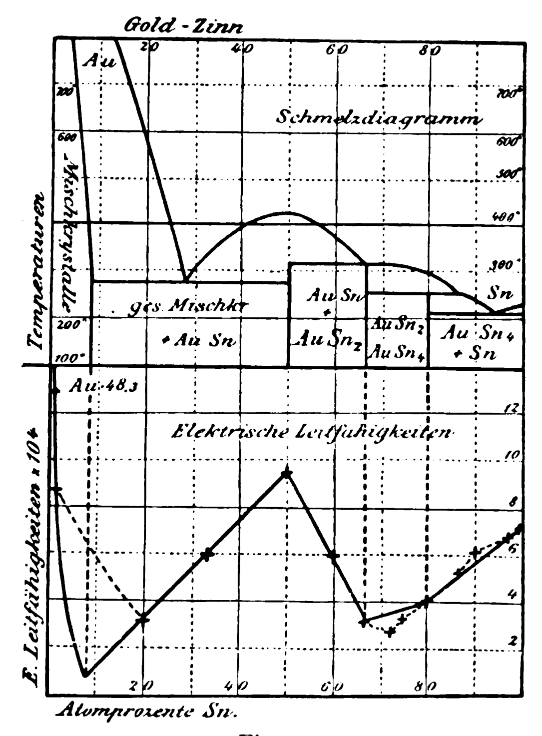


Fig. 16.

Verlauf lauter einzelne geradlinige Stücke, deren Schnittpunkte den Konzentrationen der einzelnen Verbindungen entsprechen, abgesehen von der Verbindung $AuSn_4$, in deren Umgebung durch auftretende Umhüllungen eine kleine Unregelmäßigkeit verursacht wird.

Ganz ähnlich ist der Kurvenverlauf bei den Kupfer-Zinn-Legierungen. Hier existieren die Verbindungen Cu_4Sn, Cu_3Sn und $CuSn$, und

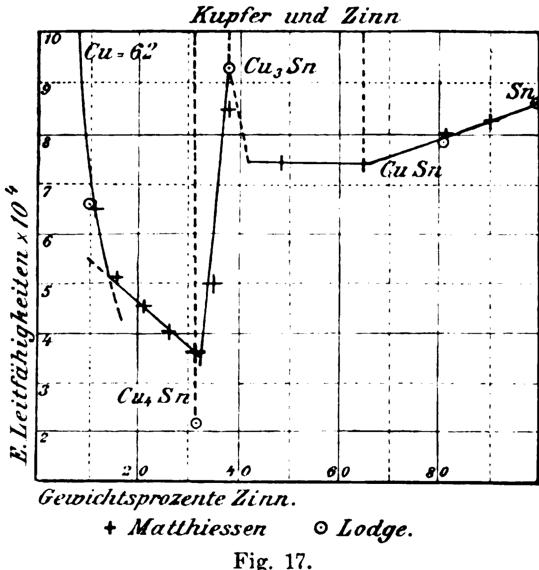


Fig. 17.

Mischkristalle vom Kupfer ausgehend bis zu einem Gehalt von etwa 14 Proz. Zinn und von der Verbindung $CuSn_3$ aus bis zu einem Überschuß an Zinn von einigen Prozenten. Wir finden wieder zwischen den Verbindungen und Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle geradlinige Kurvenstücke, an der Kupferseite wieder den steilen Kurvenabfall, während in der Nähe der Verbindung Cu_3Sn die vorliegenden Messungen noch nicht eingehend genug sind.

Kupfer-Antimon bildet die beiden Verbindungen Cu_3Sb und Cu_2Sb. An der Kupferseite findet sich wieder eine Mischkristallreihe. Der Kurvenverlauf ist auch hier wieder ganz entsprechend und ganz analog den eben besprochenen Fällen.

Einen ganz analogen Verlauf wie die Leitfähigkeitskurven müssen nun auch die Kurven des Temperaturkoeffizienten zeigen. Ausführliche Untersuchungen stehen hier leider noch nicht zur Verfügung, abgesehen

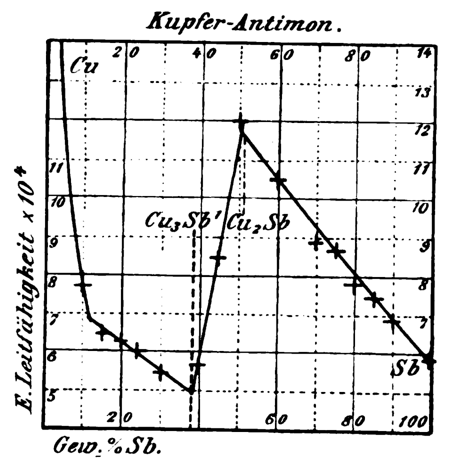


Fig. 18.

vielleicht von dem System Kupfer-*Cu Zn*, das ja schon weiter oben besprochen wurde (vgl. S. 58, Fig. 13). Nach den vielfachen Beweisen, die für das Gesetz Matthiessens erbracht sind, bedarf es jedoch in der Tat der Anführung von Beispielen hierfür nicht mehr. Der Unterschied gegenüber den Leitfähigkeitskurven besteht nur darin, daß die Kurven des Temperaturkoeffizienten sich bei jeder reinen Verbindung immer wieder zu annähernd demselben konstanten Wert ($P = 29 \pm 2$, $a = 0{,}004$) erheben müssen, welcher auch den reinen Metallen zukommt.[1]) Die Feststellung einer Reihe von Verbindungen, die keine Mischkristalle miteinander bilden, wird daher auf diesem Wege erheblichen Schwierigkeiten begegnen, weil in diesem Falle der Temperaturkoeffizient eine wesentliche Erniedrigung überhaupt nicht erfahren wird. Die Konstitutionen mischkristallhaltiger Legierungen jedoch muß sich mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten allein schon ebenso exakt ergeben, wie durch die Leitfähigkeit. Da das Auftreten von Mischkristallen die Regel bildet, so ergibt sich hieraus eine wertvolle praktische Anwendung. Die direkten und indirekten Methoden der Widerstandsmessung sind sehr häufig nicht anwendbar wegen der Sprödigkeit der Legierungen (alle Verbindungen der Metalle unter sich sind spröde), ferner wegen

1) Dadurch haben die Unterschiede der Leitfähigkeits- und Temperaturkoeffizienten-Erniedrigung bei den Verbindungen Maxima, die sehr augenfällig hervortreten, wenn man nach dem Vorgange von Barus gemäß dem Gesetz von Matthiessen und Vogt x als Funktion von P graphisch darstellt (vgl. hierzu IV, S. 34).

unvermeidlicher Saigerungen, Risse, Bläschen und dergleichen. Nunmehr genügt es jedoch, unter Verzicht auf den absoluten Betrag der Leitfähigkeit einer Legierung nur den Temperaturkoeffizienten experimentell festzustellen. Bei Verwendung indirekter Methoden (Wirbelströme, Dämpfung der Schwingung im Magnetfeld usw.) ist dann sogar die Verwendung der Legierungen in beliebiger Form als kleine Splitter, Kristalle, Drahtstückchen oder Reguli möglich.

Daß sich bei der Feststellung der Kurven des Widerstandes, resp. der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur die Abgrenzungen der einzelnen Phasengebiete im Zustandsfelde der Legierung in derselben Weise feststellen lassen, wie etwa nach der Methode der thermischen Analyse oder der dilatometrischen Methode, ist einleuchtend. Man vermag daher aus diesem Studium bereits unabhängig von jeder Bestimmung der absoluten Werte[1]) der Widerstände ein vollständiges Zustandsdiagramm zu geben und gewinnt dann durch Bildung der Isothermen der Leitfähigkeit in absolutem Maß eine Bestätigung der gewonnenen Resultate, indem die Isothermen in der Tat innerhalb der homogenen Mischkristallfelder und der heterogenen Gemenge die entsprechende charakteristische Gestalt zeigen müssen.

Vierter Teil.

Theoretisches.

Den Versuch einer theoretischen Erklärung des in vielen Legierungen beobachteten abnorm hohen Widerstandes versuchte zuerst 1896 Rayleigh[2]) und zwar ohne irgendwie Zusammenhänge zwischen der Widerstandserhöhung und dem Auftreten von Mischkristallen vorauszusetzen. Er schlug vor, den Widerstand darauf zurückzuführen, daß der galvanische Strom in der Legierung infolge des Auftretens von Thermokräften an den Grenzflächen zwischen den Partikeln der beiden verschiedenen Bestandteile elektromotorische Gegenkräfte erzeugt. Er gelangte zu folgender Schlußgleichung für den sekundären Widerstand (gerechnet für 0° C):

$$W_2 = \frac{273\, e^2}{\frac{\lambda}{K} + \frac{\lambda'}{1-K}}.$$

1) Ebenso verzichtet ja auch die thermische Analyse auf die Bestimmung des absoluten Wertes des Energie-Inhalts der untersuchten Legierungen.

2) Nature **54**, 154.

worin e die Thermokraft zwischen den beiden Metallen der Legierung, λ und λ' die Wärmeleitfähigkeiten beider, endlich K und $1-K$ ihre relativen Volumenmengen bedeuten. Die Theorie wurde im folgenden Jahre von Liebenow[1]) abermals gegeben. Seine Ableitung, obwohl weitläufiger, deckt sich im wesentlichen mit der Rayleighs. Seine Schlußgleichung bringt im Zähler jedoch statt des Quadrates der Thermokraft eine Konstante μ; die Gleichung lautet:

$$W_2 = \frac{\mu}{\frac{\lambda}{K} + \frac{\lambda'}{1-K}}.$$

Es ist nun zunächst befremdend, daß in der Gleichung eines Widerstandes, der auf die Wirkung von Thermokräften zurückgeführt wird, diese selbst gar nicht auftreten sollen.

Bei der Verfolgung der von Liebenow gegebenen Gleichungsableitung zeigt sich nun aber in der Tat, daß auch bei ihm das Quadrat der Thermokraft im Laufe der Rechnung in die Schlußkonstante μ eingegangen ist.

Liebenow führt als Beispiele die Silber-Gold-, Gold-Kupfer-, Kupfer-Nickel- und Kupfer-Zink-Legierungen an. Die ausgezeichnete Übereinstimmung, die er zwischen den nach seiner Theorie berechneten und den von verschiedenen Autoren gemessenen Werten erzielte, ist im ersten Augenblick überraschend. Bei eingehenderem Studium stellen sich jedoch erhebliche Bedenken ein, welche der Verfasser in einem Vortrage[2]) dem Kongreß der Deutschen Bunsen-Gesellschaft vorlegte. Es war zunächst zu bemerken, daß die Werte der Konstanten μ und ebenso die der Leitfähigkeitswerte λ keinerlei Zusammenhang mit den gegenseitigen Thermokräften der betreffenden legierten Metalle resp. den bekannten Wärmeleitfähigkeiten derselben zeigten. Rayleigh selbst machte darauf aufmerksam, daß man nach seiner Theorie nur zu einer Widerstandserhöhung von einigen Prozenten gelangen könnte. Die tatsächlich beobachteten Erhöhungen betragen aber bis zu 1000 und mehr Prozent. Es war ferner von den Begründern der Theorie ein Unterschied zwischen dem Vorhandensein und Nichtvorhandensein von Mischkristallen nicht gemacht, ein Unterschied, der sich ja nunmehr als der wesentliche herausgestellt hat. Man könnte demnach als Sitz von etwa auftretenden Thermokräften jedenfalls nicht die Berührungsflächen verschiedenartiger Kristallarten t — da wir ja in

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 201, 1897/98.

2) l. c., III.

Mischkristallreihen überhaupt nur eine Kristallart haben —, sondern nur die Übergänge zwischen den verschiedenen Molekelarten im Mischkristall ansehen. Auch das erscheint unmöglich, da eine Untersuchung von Willows[1]) ergab, daß für rasch alternierende Ströme, bei denen die Temperatur-Differenz an den Übergangsstellen den stationären Betrag nicht erreichen kann, der Widerstand gleichwohl nicht geringer war als für Gleichstrom. Herr Geheimrat Nernst war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß eine Untersuchung, die in seinem Auftrage von Harms schon vor Jahren mit Teslaströmen im selben Sinne ausgeführt wurde, dasselbe negative Resultat gehabt habe, wies indessen in der Diskussion darauf hin, daß die Theorie über die Schnelligkeit des Temperaturausgleichs nichts aussage und, daß wenn man nur die Teilchen genügend klein annähme, man zu jeder beliebigen Erhöhung des Widerstandes kommen könnte, die man irgend annehmen wolle. Dementgegen ist der Verfasser der Ansicht, daß man nach der Theorie Rayleighs und Liebenows die Teilchen so klein annehmen kann, wie man will, ohne zu höheren Widerstandswerten zu kommen. Sucht man durch Vermehrung der Zahl der kleinen Thermoelemente pro Längeneinheit den Widerstand zu vermehren, so hebt die damit verbundene Verkleinerung der Teilchen und die dementsprechend geringere erreichbare Temperaturdifferenz an ihren Enden die Wirkung wieder auf. Kann somit nach Ansicht des Verfassers die Rayleigh-Liebenowsche Theorie für die Erklärung der Widerstandserhöhung in den Mischkristallen nicht in Frage kommen, so gilt es, ausgehend von der neuen Erkenntnis, daß das Auftreten der abnorm hohen Widerstände stets mit dem Auftreten von Mischkristallen Hand in Hand geht, eine neue Erklärung dieser Erscheinungen zu suchen.

Eine solche hat kürzlich Schenck angegeben.[2]) Ihm schien im Sinne der Elektronentheorie nur auf zwei Wegen eine Erklärung des erhöhten Mischkristallwiderstandes möglich: Entweder es findet in Mischkristallreihen eine Abnahme der Zahl der Elektronen statt, oder eine Vermehrung ihrer inneren Reibung.

Die erste von diesen Möglichkeiten erschien nach dem Betrage der thermoelektrischen Kraft, die solche Mischkristallegierungen z. B. gegen Kupfer zeigen, ausgeschlossen. Man könnte hier hinzufügen, daß in der Tat, wer je viel mit Metallegierungen gearbeitet und dabei ein wenig auf das äußere Ansehen derselben geachtet hat, mir ohne weiteres darin

1) Physikal. Zeitschr. 8, 173, 1907.
2) Physikal. Zeitschr. 8, 239, 1907.

zustimmen wird, daß schon dem äußeren Augenschein nach von einer Verminderung des Reflexionsvermögens in metallischen Mischkristallreihen und damit, wie die Elektronentheorie sagt, von einer Verminderung der Elektronenkonzentration sicherlich nicht in erheblicher Weise die Rede sein kann. Mir ist im Gegenteil eine starke Erhöhung des Glanzes in Mischkristallreihen wiederholt aufgefallen.

Es blieb nur die zweite von R. Schenck angenommene Möglichkeit, und diese führte in der Tat zu einer in vielfacher Beziehung recht aussichtsreichen Theorie. Schenck nahm eine Vergrößerung der inneren Reibung der Elektronen durch die Anwesenheit gelöster Moleküle an, in voller Analogie mit der kinetischen Gastheorie, nach welcher die innere Reibung eines Gases durch beliebigen Zusatz eines zweiten erhöht wird. Es ist unverkennbar, daß diese Auffassung in der Tat außerordentlich viel für sich hat. Gleichwohl müßte auch sie noch eine Schwierigkeit überwinden. Man würde nach ihr nämlich erwarten müssen, daß der Widerstand W_1 mit einem gewissen Faktor zu multiplizieren sei, um den Gesamtbetrag W zu erhalten, nicht aber scheint es zunächst verständlich, daß sich W_1 und W_2 als gänzlich voneinander unabhängige Summanden darstellen.

In Zusammenhang mit seiner Theorie erklärte Schenck das starke Anwachsen des Quotienten der Wärmeleitfähigkeit, λ, durch die elektrische Leitfähigkeit, $\varkappa$, das sich aus einigen Messungen von Jäger, Diesselhorst und Grüneisen bei metallischen Mischkristallen ergibt, durch die Annahme, daß in den metallischen festen Lösungen, zu der Wärmeleitung durch die Elektronen, eine weitere Wärmeleitung durch die diffundierenden gelösten Metallmoleküle sich hinzuaddierte, während an der Elektrizitätsleitung die letzteren nicht beteiligt sind. Diese Auffassung möchte ich indes nicht teilen, einerseits, weil nicht recht einzusehen ist, warum diese diffundierenden Moleküle nicht außer der Wärme auch Elektrizität mit sich tragen sollen, andererseits müßte man doch wohl Diffusionsgeschwindigkeiten voraussetzen, die nicht recht glaubhaft sind. Um beispielsweise einen metallischen Mischkristall von einigen Millimetern Durchmesser, der bei der Kristallisation aus der Schmelze inhomogen, d. h. zonig sich gebildet hat, einigermaßen zu homogenisieren, braucht man im allgemeinen Stunden oder gar Tage.

Einer demnächstigen Publikation vorgreifend, möchte ich schon an dieser Stelle mitteilen, daß die von Schenck erwähnte Erhöhung des Quotienten $\frac{\lambda}{\varkappa}$ der beiden Leitfähigkeiten in der Tat keine allgemeine Erscheinung für alle Mischkristallreihen ist, daß aber dahingegen

die Abhängigkeit dieses Quotienten von der Konzentration der der Widerstandserhöhung selber genau entspricht.

Es läßt sich analog dem sekundären elektrischen Widerstande der Mischkristallreihen:

$$W_1 = K(1-K)\,C$$

ein additives, nur durch die Gegenwart von Mischkristallen hervorgerufenes Glied W_1' auch für den Wärmeleitungswiderstand W' einführen:

$$W_1' = K(1-K)\,C'$$

und es wird dadurch

$$\frac{W_1'}{W_1} = \frac{C'}{C} = C''.$$

Wir werden dadurch zu der Auffassung gedrängt, daß die beiden Leitfähigkeiten durch ganz dieselben Ursachen in quantitativ verschiedenem Maße ihre Erniedrigung erfahren und nicht etwa bei der einen allein ein besonderer Umstand (die hinzutretende Moleküldiffusion) in qualitativ neuer Weise sich bemerkbar macht.

Ferner weist Schenck selber darauf hin, daß der Quotient $\frac{\lambda}{\varkappa}$ proportional der Temperatur bleibt. Also trotz der großen Erniedrigung beider Leitfähigkeiten und trotz des starken Anwachsens der absoluten Beträge, diese hartnäckige Konstanz! Wie soll man sie begreifen, wenn man die elektrische Leitfähigkeit nur den Elektronen zuschreibt, bei der Wärmeleitfähigkeit jedoch das Hinzutreten eines weiteren, hiermit entweder gar nicht oder doch nur sehr weitläufig zusammenhängenden Transportes durch gelöste Moleküle annimmt?

Wir finden das energische Anwachsen des Quotienten $\frac{\lambda}{\varkappa}$ ebenso wie bei den reinen Elementen auch bei den Verbindungen. Königsberger (l. c. S. 187) macht darauf aufmerksam, wie mit der Abnahme der Leitfähigkeiten ein Anwachsen des Quotienten $\frac{\lambda}{\varkappa}$ verbunden ist.

Eine wiederum andere Erklärung des „sekundären" Mischkristallwiderstandes wird von der Weiterführung der Königsbergerschen Theorie zu erwarten sein, in dem Sinne etwa, daß die Dissoziationswärme von Metall-Elektron bei Mischkristallen, also bei ineinander gelösten Atomen (resp. Molekülen) bedeutend größer sein müßte, als bei reinen Metallen.

Des Versuches, neben diesen Theorien auch noch eine andere vorzuschlagen, möchte ich mich enthalten. Der Wert einer Hypothese

kann doch nur immer darin bestehen, dem Experimentator Probleme für seine Forschungen an die Hand zu geben, und in dem vorliegenden Falle scheint es gerade an experimentellen Problemen weit weniger zu fehlen, als an befriedigenden theoretischen Deutungen. Ich möchte daher in Übereinstimmung mit R. Schenck vor allen Dingen die Beschaffung eines genügenden Beobachtungsmaterials nachdrücklich befürworten und halte es deshalb in erster Linie für zweckdienlich, die vorliegenden Probleme zu spezialisieren und auf die dabei besonders zu beachtenden Nebenumstände eingehend hinzuweisen.

Fünfter Teil.

Probleme.

Fassen wir zunächst einmal zusammen, welche Basis sich durch die eingehende und sorgfältige Verarbeitung des gesamten Tatsachenmaterials hat schaffen lassen, so ist es die, daß die Zusammenhänge zwischen Leitfähigkeit und Konstitution in qualitativer Hinsicht wohl unbezweifelbar gegeben sind, während es an exakter, quantitativer Definition des Kurvenlaufes noch in jeder Richtung fehlt.

Diese zu beschaffen, muß daher die nächste Aufgabe sein.

Das eigentliche Interesse muß sich zweifellos zunächst auf den Mischkristallwiderstand konzentrieren. Greifen wir auf die Figur 9 (S. 52) zurück, so bedürfen wir zur vollständigen Darstellung des dort gegebenen doppelten Raumkörpers der folgenden vier Gleichungen:

I. $$W_{1(K)} = \zeta(T)$$

II. $$W_{1(T)} = \chi(K)$$

III. $$W_{2(K)} = \psi(T)$$

IV. $$W_{2(T)} = \xi(K).$$

Über alle vier Funktionen sind wir durch das Vorstehende in allgemeinen Umrissen orientiert, die exakten Feststellungen fehlen.

Der Widerstand W_1 ist eine reale Größe und in mischkristallfreien Legierungen der experimentellen Messung direkt zugänglich. Der Mischkristallwiderstand W_2 ist direkter Messung nicht zugänglich, sondern nur der Gesamtwiderstand $W = W_1 + W_2$. Wir sind also darauf angewiesen, W_2, durch Subtraktion des Widerstandes W_1, von dem gemessenen Gesamtwiderstande W festzustellen. Das Studium des Mischkristallwiderstandes ist daher erst möglich, nachdem W_1 völlig einwandfrei und zuverlässig, und zwar durch Messungen an mischkristallfreien Legierungen, gegeben ist.

I.

Die Funktion I des Widerstandes W_1 ist nun für die reinen Metalle nur in einzelnen Fällen einwandfrei, für die reinen Metallverbindungen zuverlässig bisher überhaupt noch nicht gegeben.

Diese Lücken auszufüllen muß daher die erste experimentelle Aufgabe sein.

Im Sinne der Königsbergerschen Hypothese ist besonders die Feststellung des Umkehrpunktes von Interesse. Derselbe ist bei den Metallen, die sich schon den Metalloiden nähern (Antimon, Tellur, Titan), am ehesten bei nicht zu tiefen Temperaturen zu erwarten. Die Resultate der Messungen, die Joh. Königsberger an derartigem Material bereits angekündigt und begonnen hat, müssen daher mit der größten Spannung erwartet werden. Von ihnen sind die deutlichsten Bestätigungen sowohl der allgemeinen Theorie von der gemeinsamen „alytischen" Leitfähigkeit aller Stoffe, wie auch speziell der Theorie der Elektronendissoziation zu erwarten.

Anderes Material zum gleichen Zwecke würde man in noch weit größerer Auswahl unter den metallartigen Metallmetalloidverbindungen finden, wo die Auswahl an Variationen allerart (je zwei Komponenten und das wechselnde Atomverhältnis) unerschöpflich ist. Erwähnt seien nur: Cu_3Sb, Cu_2Sb, Cu_3As, Cu_3P (noch ganz metallisch), Ni_2Si, Fe_2Si, Fe_3C, Cu_2Te, Cu_2Se, Cu_2S, CuS, PbS und zahllose mehr. Höchstwahrscheinlich zeigen auch schon intermetallische Verbindungen überhaupt, wie allgemein ein verstärktes Hervortreten metalloidischer Eigenschaften (Sprödigkeit bis Pulverisierbarkeit, matterer Glanz, höherer spez. Widerstand) ein starkes Heraufrücken des Umkehrpunktes, wie auch Königsberger erwartet. In diesem Sinne würden sich vielleicht Cu_4Sn, Cu_5Sn oder $CuSn$ als Versuchsobjekt empfehlen.

Im Sinne der Elektronentheorie ist darauf hinzuweisen, daß während bei tiefen Temperaturen die auf dieselbe begründete Dissoziationstheorie offenbar mit den Erscheinungen in gutem Einklang steht, bei hohen Temperaturen (oberhalb des Umkehrpunktes) die empirisch gefundene Abhängigkeit (vgl. Gl. 1) eingeführt werden mußte, nach welcher W proportional T ist, während die Elektronentheorie nach beendeter Abdissoziation W proportional $\sqrt{T}$ fordern würde.

Die wahrscheinlich gemachten Beziehungen zwischen dem quadratischen Koeffizienten β und der Magnetisierbarkeit der Legierungen bilden hierbei eine bedeutsame Nebenfrage.

II.

Neben der Aufklärung der Abhängigkeit des primären Widerstandes von der Temperatur ist gleich wichtig die von der Konzentration in Legierungen (ohne Mischkristalle) bei konstanter Temperatur.

In dieser Funktion (II) treten neben der Konzentration K die Widerstände W_a und W_b der beiden Komponenten auf, und sind bei einer gegebenen Temperatur und Legierungsreihe Konstanten.

Bei variabler Temperatur ist für dieselben die obige Funktion I einzuführen. Man erhält dann die ganze Raumfläche von W_1.

Die Frage nun, wie W_1 hier von K abhängt, ist schon früher angeschnitten worden (vgl. S. 35). Sie kann auf zwei verschiedenen Wegen in Angriff genommen werden, auf dem Wege der mathematischen Ableitung und des Experimentes.

Die experimentelle Erforschung wird sich zunächst an die Legierungen nichtmischkristallbildender Metalle wenden. Es scheiden dann aus den Elementen die Reihen Mangan-Kupfer-Gold-Platin usw., ferner Thallium, Aluminium und Wismut von vornherein aus. Unter den übrigbleibenden Metallen kommen nur, teils aus praktischen Gründen, teils, weil nur ihre Legierungen zugänglich und metallographisch untersucht sind, die Metalle Zink, Kadmium, Zinn, Blei und Antimon in Frage. Unter diesen ist wieder Antimon nur unter gewissen Vorsichtsmaßregeln anwendbar, da es mit den obigen Metallen Verbindungen eingeht, die zum Teil noch nicht einwandfrei definiert sind. Es bleiben vier Metalle mit sechs binären Kombinationen. Unter diesen scheidet wider das System Blei-Zink aus wegen Nichtmischbarkeit der Komponenten schon im flüssigen Zustande. Die bleibenden fünf sind dieselben, die schon im ersten Kapitel des zweiten Teiles dieser Arbeit (vgl. S. 40) zur Aufstellung des Verlaufs der Leitfähigkeitskurven bei Abwesenheit von Mischkristallen herangezogen wurden, jedoch eine scharfe Entscheidung zwischen Linearität des Widerstandes oder der Leitfähigkeit nicht zu bringen vermochten.

Schuld an dem ungewissen Resultat war vor allem die geringe Differenz der Leitfähigkeitswerte der beiden reinen Komponenten, wodurch es möglich wurde, daß Widerstands- und Leitfähigkeitskurve gleichzeitig nahezu geradlinig sein konnten.

Ein Kunstgriff vermag uns hier jedoch weiter zu helfen. Da es für die Gesetze der Stromleitung in Gemengen verschiedener Metallkristallarten ganz gleichgültig sein muß, ob diese Metalle reine Elemente oder gesättigte Mischkristalle sind, so steht dem nichts im Wege, solche hier zu benutzen. Man wird dann bei Auswahl der Grenzkonzentrationen

der Mischungsreihe sich zweckmäßig einige Prozente von der (selbstverständlich zuvor genau bekannten) Sättigungskonzentration der Mischkristallreihen entfernt halten. Man vermeidet damit auch, daß etwa ein kleiner Bereich homogener Mischkristalle in das Untersuchungsgebiet sich unbemerkt hineinschleicht und eine unberücksichtigte Leitfähigkeitserniedrigung hervorruft, eine Möglichkeit, die niemals ausgeschlossen ist, wenn man von reinen Metallen ausgeht.

Man gewinnt durch dieses Hilfsmittel eine sehr große Auswahl, denn die Systeme mit ganz geringer Mischbarkeit im kristallisierten Zustande sind sehr zahlreich und es sind manche dabei, in denen auch die Differenz der Leitfähigkeiten der beiden gesättigten Mischkristalle recht groß ist. In diesem Sinne sei etwa das System Silber-Wismut empfohlen.

Je mehr man sich von der Sättigungskonzentration entfernt hält, desto leichter läßt sich eine vollständige Einstellung des Gleichgewichtes erzielen, welche die erste und grundlegende Vorbedingung für den Erfolg der Untersuchung ist. Es ist oben (vgl. S. 60) darauf hingewiesen worden, wie außerordentlich abhängig innerhalb der Mischungslücken die Leitfähigkeit von dem Grade der Gleichgewichtseinstellung ist. Ein praktischer Ratschlag möge hier eingeschaltet werden. Man erreicht das Gleichgewicht am besten, indem man zunächst durch möglichst schnelle Abkühlung direkt aus dem geschmolzenen Zustande heraus dafür sorgt, daß die einzelnen Mischkristallpolyeder möglichst klein werden (damit die Diffusion bis in den innersten Kern hinein nicht zu sehr erschwert wird) und dann bei einer möglichst hohen, jedoch unterhalb der unteren Erstarrungskurve liegenden Temperatur exponiert. Die Kontrolle über die beendete Einstellung des Gleichgewichtes verschafft man sich am besten durch die Widerstandsbestimmungen selbst, indem man das Anlassen bis zur Konstanz des spez. Widerstandes wiederholt. In eutektischen Konzentrationen stellt sich das Gleichgewicht wegen der Kleinheit der Partikeln stets sehr rasch ein.

Derartige, mit allen nötigen Vorsichtsmaßregeln durchgeführte Versuche werden dann zeigen, ob sich die Resultate der genauen Messungen mit dem mathematisch abzuleitenden Kurvenverlauf genau decken. Nach dem bisher diesbezüglich gegebenen Material bleibt ja durchaus noch die Möglichkeit des Auftretens von Differenzen zwischen Rechnung und Messung von solcher Größenordnung (einige Prozente), wie die **Rayleigh**sche Theorie erfordert, bestehen und es wird daher durch diese Versuche sich erst definitiv entscheiden lassen, ob in der

Tat eine kleine Widerstandserhöhung durch sekundäre thermoelektrische Effekte manchmal auftritt, wofür, wie gesagt, bislang nichts spricht.

III.

Erst nachdem auf diese Weise der primäre Widerstand W_1 exakt gegeben ist, wird es sich lohnen, zu Leitfähigkeitsuntersuchungen (Widerstandsbestimmungen) an metallischen Mischkristallen überzugehen, denn erst dann wird es möglich sein, aus den gemessenen Werten durch Subtraktion des primären Widerstandes den sekundären W_2 exakt anzugeben. Auf die hohe Bedeutung, die die genaue Feststellung der Abhängigkeit des sekundären Widerstandes W_2 von der Konzentration wie von der Temperatur für die Entwicklung der modernen Anschauungen über das Wesen der metallischen Leitung und weiter über das Wesen des metallischen Zustandes überhaupt haben müßte, braucht wohl nicht weiter hingewiesen zu werden.

Als Material für derartige Untersuchungen können selbstverständlich zunächst nur vollständige Mischkristallreihen in Betracht kommen. Bei Vorhandensein einer Lücke ist, wie wir gesehen haben, der Leitfähigkeitswert der jeweilig in dem anderen Metall isomorph gelösten in freiem Zustande nicht existenzfähigen Modifikation a priori nicht gegeben und deshalb der Wert von W_1 nicht berechenbar.

Als ununterbrochene Mischkristallreihen kennen wir bislang folgende binären Legierungsreihen Gold-Silber, Gold-Kupfer, Gold-Platin, Gold-Palladium, Silber-Palladium, Kupfer-Palladium, Kupfer-Platin und Kobalt-Nickel. Es besteht ferner die größte Wahrscheinlichkeit, daß auch die fünfzehn Systeme, die aus je zwei Metallen der engeren Platingruppe bestehen, hierher gehören. Nicht hierzu zu zählen, obwohl auch in allen Konzentrationsverhältnissen Mischkristalle bildend, sind Systeme wie Nickel-Eisen und Kobalt-Eisen, in denen mehrere recht komplizierte Umwandlungserscheinungen verwickelte Beziehungen herbeiführen, welche die einfachen Gesetzmäßigkeiten verschleiern.

Unter gewissen Vorbedingungen hingegen verwertbar ist das System Nickel-Kupfer; Nickel besitzt bekanntlich bei etwa 330° einen Umwandlungspunkt. Die bei höherer Temperatur stabile Modifikation gibt mit Kupfer in allen Verhältnissen homogene Mischkristalle. An den Umwandlungspunkt des Nickels schließt sich ein Umwandlungskurvenpaar der bei höherer Temperatur stabilen Mischkristallreihe in eine andere an, welches rasch zu tieferen Temperaturen abfällt (vgl. das Zustandsdiagramm in Ztschr. f. anorg. Chem. **52**, S. 25—29). Bei gewöhnlicher Temperatur schneiden die Umwandlungskurven etwa bei

60 und 70% Ni durch, so daß wir zwischen diesen Konzentrationen eine Mischungslücke, und zu beiden Seiten derselben zwei verschiedene Mischkristallreihen haben. Das in der kupferreichen Reihe gelöste Nickel ist also nicht mit dem im freien Zustande existierenden identisch, sondern mit einer bei dieser Temperatur nicht existenzfähigen Modifikation, deren Widerstandswert man aus der oberhalb 330° geltenden W-T-Kurve des Nickels extrapolieren und in die Berechnung von W_1 einführen kann.

Immerhin sind die obigen Beispiele ja nicht sehr zahlreich, doch werden sie genügen, um zu zeigen, ob die vorgeschlagene Gleichung

$$W_2 = K(1 - K)\ C$$

hinreichend ist, die Abhängigkeit der Größe W_2 von K darzustellen, oder ob, was wahrscheinlicher ist, noch gewisse erweiternde Abänderungen derselben nötig sind und womit diese zusammenhängen. Schon erwähnt wurde, daß der Ansatz der Konzentration in Volumenprozenten einer Korrektion auf Grund des Atomvolumens offenbar bedürfen wird.

IV.

Ist die Funktion III auf diese Weise geklärt, so liefert das Gesetz von **Matthiessen** aus dieser und den Funktionen I und II auch die Funktion IV und damit die vollständige Beschreibung des Raumkörpers für W_2. Mit Sicherheit kann wohl schon jetzt gesagt werden, daß einerseits die Unabhängigkeit von der Temperatur, andererseits die Proportionalität mit dem Produkt der Konzentrationen der beiden Komponenten, wenn nicht die vollständige, so sicherlich die wesentliche Charakterisierung der Erscheinungen in allgemeiner Beziehung geben wird.

V.

In spezieller Beziehung, das heißt, was die spezifische Charakteristik für jedes einzelne Legierungspaar, im Gegensatz zum allmeinen, allen Metall-Mischkristallreihen gemeinsamen Typus anbetrifft, ist die Konstante C von ausschlaggebender Bedeutung. Es wird daher nach Festlegung alles Vorhergehenden der weitere Weg dahin führen, die Konstante C in ihrer Abhängigkeit von dem Charakter der beiden legierten Metalle zu verfolgen.

Hier wird es vorteilhaft sein, von je einem gemeinsamen Ausgangsmetall ausgehend, dieses mit verschiedenen anderen Metallen zu kombinieren.

Als Ausgangsmetalle müßten die früher erwähnten (vgl. S. 45) Metalle zu wählen sein, welche durch die Fähigkeit, Mischkristalle zu

bilden, ausgezeichnet sind. In erster Linie würden in Betracht kommen Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber, Gold, Palladium, Platin.

Ist nun schon zuvor die Abhängigkeit sowohl des primären Widerstandes W_1, wie des sekundären W_2 von der Konzentration exakt festgestellt, so kann man jetzt neben den in allen Proportionen Mischkristalle bildenden Zusätzen auch solche Elemente hinzunehmen, die nur in begrenztem Maße in kristallisierte Lösung eintreten, denn nach Feststellung des genauen Verlaufs beider Funktionen kann man jetzt W_1 umgekehrt als die unbekannte Größe auffassen und berechnen, und daraus weiter zu dem spezifischen Widerstandswerte des zugesetzten Metalles, in seiner dem Ausgangsmetalle isomorphen, im freien Zustande nicht existenzfähigen Form gelangen. Der Vergleich der für diese „irrealen" Modifikationen sich ergebenden Werte mit denen der normalen Modifikationen dürfte manches Interessante bieten.

Endlich könnten dann auch Zusätze verwendet werden, die mit dem Ausgangsmetall Verbindungen bilden. Es ist dann nur Voraussetzung, daß diese Verbindungen sich stets vollständig bilden, daß sie wohldefiniert sind und daß die Zusätze an den betr. Elementen in solche an den betr. Verbindungen umgerechnet werden. (Die Schwierigkeiten solcher Fälle sind jedoch nicht zu unterschätzen. Wie kompliziert ist beispielsweise das so eingehend untersuchte Stahlsystem! Es ist in diesem wie in vielen ähnlichen Fällen vielmehr von den Leitfähigkeitsgesetzen eine Hilfe bei der Aufklärung der komplizierten Erscheinungen als von solchen Beispielen eine Aufklärung der Leitfähigkeitsgesetze zu erwarten.)

Als Systeme, in denen das Ausgangsmetall mit dem zugesetzten eine (oder mehrere) Verbindung bildet, und diese mit dem ersteren wiederum Mischkristalle, kommen fast alle Legierungen in Frage, deren eine Komponente den hochschmelzenden Metallen der Eisen-Platin-Kupfer-Gruppen entstammt, das andere zu den niedriger schmelzenden Metallen verschiedenster Art (Aluminium, Zink, Kadmium, Zinn, z. T. Blei, Antimon usw.) oder gar zu den Metalloiden gehört.

Die Aufschlüsse, die solche Messungen über die Beträge der Konstanten C, ihren Zusammenhang mit dem Charakter der zugesetzten Metalle, Metalloide und Verbindungen, weiterhin über die Molekulargröße der gelösten Stoffe und vieles andere, bringen müssen, dürften äußerst interessant sein. Schon vor einigen Jahren machte Benedicks[1]) Versuche in dieser Richtung, indem er nachwies, daß die im Eisen

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 40, 545. (1902).

gelösten Metalloide Kohlenstoff, Phosphor und Silicium bei Zusatz gleicher Atommengen gleiche Widerstandserhöhungen hervorriefen. Andere Elemente, wie Mangan, Chrom, Molybdän, bewirkten andere Erhöhungen. Dies alles ist nunmehr nach dem Gesagten begreiflich, da diese letzteren Elemente Verbindungen mit dem Eisen nicht bilden, während die erstgenannten drei Metalloide jedes als Verbindung mit mehreren Eisenatomen auf je nur ein Metalloidatom in die Mischkristalle eintreten.

Es ist weiter zu erwarten, daß der Vergleich der Konstanten C, einmal bei variierendem Ausgangsmetall, das andere Mal bei variierendem Zusatz, zeigen muß, in welcher Weise dieselben aus zwei Einzelwerten, die den beiden Komponenten charakteristisch sind, entstehen; möglicherweise sind sie additiv wie Hittorfs Überführungszahlen.

VI.

Es mag nicht unwichtig sein, noch darauf hinzuweisen, daß durch Festlegung der Funktionen I und II, der Abhängigkeit von W_1 von der Temperatur und der Konzentration, ja auch die Temperaturkoeffizienten, sowohl der reinen Komponenten wie ihrer Mischungen in allen Verhältnissen gegeben sind. Mißt man nun in Mischkristallreihen den erniedrigten Temperaturkoeffizienten, so führt Matthiessens Gesetz auch auf diesem Umwege zu dem Werte von W_1 und weiter W_2. Dieser Umstand läßt sich verwerten, entweder um mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten eine unabhängige Kontrolle der bestimmten Widerstandswerte zu erhalten, oder, wenn aus irgendwelchen Gründen die Bestimmung der absoluten Widerstandswerte Schwierigkeiten bereitet, dennoch mit Hilfe des durch Messungen in beliebigem Maß gefundenen Temperaturkoeffizienten ans Ziel zu gelangen.

Nicht zu vergessen ist, daß für den Temperaturkoeffizienten nach der bisher besten Gleichungsform drei Konstanten charakteristisch sind, α, β und die Königsbergersche Dissoziationskonstante q. Bei den höheren Temperaturen (über 0^0, nur in einigen Stichproben bis -180^0), für die die gegebenen Betrachtungen angestellt worden sind, kommt q nicht in Betracht. Auch β ist fast stets so klein, daß es neben α nur die Bedeutung einer Korrektionsgröße hat, deren eventuelle Veränderungen in Abhängigkeit von der Konzentration innerhalb der recht geringen Genauigkeitsgrenze der bisherigen Messungen liegt. So ist eigentlich nur der Koeffizient α durch das Matthiessensche Gesetz im wesentlichen betroffen, während, um über den Verlauf der Werte β und q Aufschluß zu erhalten, genauere Messungen über ein weiteres Temperaturintervall nötig sein würden.

(Eingegangen 29. Dezember 1907.)

Über die magnetischen Wirkungen elektrischer Konvektion.

(Bericht.)

Von **A. Eichenwald.**

Literatur.

1. M. Faraday, Exp. res. XIII. ser. art. 1654—1657, 1838; Ostwalds Klassiker Nr. 128.
2. J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism. II. art. 769, 770, 1873.
3. H. v. Helmholtz, Abhandlungen I, S. 791. Poggend. Ann. **158**, 487, 1876; Berichte d. Berlin. Akad. S. 211, 1876.
4. H. A. Rowland, Americ. J of Science, p. 30, 1878.
5. W. C. Röntgen, Berichte d. Berlin. Akad., S. 198, 1885; Wied. Ann. **35**, 264, 1888; **40**, 93, 1890.
6. E. Lecher, Repert. d. Phys., S. 151, 1889.
7. F. Himstedt, Wied. Ann. **38**, 560, 1889; **40**, 720, 1890.
8. H. Rowland u. C. Hutchinson, Phil. Mag. (5) **27**, 445, 1889.
9. V. Crémieu, C. R. **130**, 1544; **131**, 578, 797, 1900; **132**, 327, 1108, 1901; **135**, 27, 154, 1902; Ann. d. chim. phys. (7) **24**, 85, 145, 299, 1901. Thèse. Paris, Gauthier-Villars S. 117, 1901.
10. H. Pender, Phil. Mag. (6) **2**, 179, 1901; (6) **5**, 34, 1903.
11. E. Adams, Phil. Mag. (6) **2**, 285, 1901.
12. H. Pender u. V. Crémieu, C. R. **136**, 548, 607, 955, 1903; J. d. Phys. (4) **2**, 641, 1903; Phil. Mag. (6) **6**, 442, 1903.
13. N. V. Karpen, J. d. Phys. (4) **2**, 667, 1903; Ann. chim. phys. (8) **2**, 465, 1904.
14. F. Himstedt, Ann. d. Phys. **13**, 100, 1904.
15. A. Eichenwald, Phys. Ztschr. **2**, 703, 1901; **4**, 308, 1903; Ann. d. Phys. **11**, 1, 421, 1903; **13**, 919, 1904. Ausführlich: Über die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im elektrostatischen Felde (russisch). Moskau, 143 S., 1904. Vgl. auch: H. A. Lorentz, Enzykl. d. math. Wiss. V. 2, S. 97, 210, 1904; M. Abraham, Theorie d. Elektr. I., S. 425, II., S. 314, 1905; Winkelmanns Handbuch d. Physik, II. Aufl. V. 1., S. 426, V 2, S. 528, 1908.

1. Einleitung.

Man unterscheidet bekanntlich drei verschiedene Gattungen von elektrischen Strömen:

1. Die Leitungsströme in Leitern.

2. Die Verschiebungsströme in Isolatoren.

3. Die Konvektionsströme oder die Bewegung der Elektrizität samt ihrem materiellen Träger, sei es ein Leiter oder ein Isolator.

Nach den großen Entdeckungen von Oerstedt, Ampère und Faraday sind die magnetischen Wirkungen der Leitungsströme auf

das gründlichste untersucht worden, und die von H. Hertz realisierten elektrischen Strahlen beweisen, daß die Verschiebungsströme, wie es C. Maxwell vorhergesagt hat, nach denselben Gesetzen magnetisch wirksam sind, wie die Leitungsströme. Nun sind aber nach der Vorstellung der Elektronentheorie alle Ströme — abgesehen von den Verschiebungen im Äther selbst — eigentlich Konvektionsströme, indem die Elektronen allein oder zusammen mit irgendwelchen materiellen Trägern (Ionen) sich bewegen. Der Nachweis, daß auch die Konvektionsströme ein magnetisches Feld erregen, ist also gerade für die Elektronentheorie von fundamentaler Bedeutung, und diesen Nachweis verdanken wir in erster Linie H. Rowland.

2. Historisches.

Die Frage, ob überhaupt die elektrische Konvektion von einem magnetischen Felde begleitet wird, finden wir schon bei M. Faraday[1], welcher schreibt: „So stimmen denn die drei sehr verschiedenen Entladungsweisen: Leitung, Elektrolysierung und zerreißende Entladung, darin überein, daß sie das wichtige Transversalphänomen des Magnetismus hervorbringen. Ob auch die Fortführung oder fortführende Entladung dasselbe Phänomen erzeugt, ist noch nicht ermittelt, und die wenigen Versuche, die ich bis jetzt zu machen Zeit hatte, erlauben mir nicht, die Frage zu bejahen.“

Auch C. Maxwell[2]) hat sich für diese Frage interessiert und gibt sogar eine Versuchsanordnung an, welche, nach seiner annähernden Rechnung, die magnetische Wirkung bewegter Ladung zu beobachten erlauben würde. Diese Anordnung besteht aus einer rotierenden geladenen Scheibe, in deren Nähe eine von elektrostatischen Einflüssen metallisch geschützte Magnetometernadel aufgehängt ist. Wir sehen also, daß die von C. Maxwell schon im Jahre 1873 vorgeschlagene Anordnung im Prinzip mit den später von verschiedenen Autoren benutzten Versuchsanordnungen identisch ist. C. Maxwell schließt seine Rechnungen mit den Worten: „Daher würde eine auf höchste geladene Ebene, wenn sie sich in sich selbst mit der nicht unbeträchtlichen Geschwindigkeit von 100 m in der Sekunde bewegt, magnetisch ein Viertausendstel von der Kraft, mit der die Erde in horizontaler Richtung in unseren Breiten wirkt, aufweisen. Das ist eine zwar geringe, aber doch meßbare Kraftgröße. Ich weiß nicht, ob man bisher einen solchen Versuch wirklich angestellt hat.“

Ein solcher Versuch ist bekanntlich zum ersten Male im Jahre 1876

im Laboratorium von H. v. Helmholtz[3]) von H. A. Rowland[4]) angestellt und mit Erfolg durchgeführt worden.

Späterhin hat diese Frage ein sehr eigentümliches Schicksal erlitten. — So konnte W. C. Röntgen[5]) die Rowlandschen Versuche bestätigen, E. Lecher[6]) aber nicht; F. Himstedt[7]) und H. A. Rowland mit C. T. Hutchinson[8]) vervollkommneten die Versuchsanordnung und erzielten übereinstimmende positive Resultate; V. Crémieu[9]) dagegen bemühte sich vergeblich, die magnetischen Wirkungen der elektrischen Konvektion in verschiedenster, direkter wie auch indirekter Weise nachzuweisen. Endlich haben die Versuchsresultate einer ganzen Reihe von Beobachtern, wie H. Pender[10]), E. P. Adams[11]), H. Pender und V. Crémieu[12]), N. V. Karpen[13]), F. Himstedt[14]) und meine[15]) eigenen Untersuchungen den Rowland-Effekt über jeden Zweifel erhoben.

Dazu muß man aber bemerken, daß die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete, auch die mit positiven Ergebnissen, manche Fragen, die elektrische Konvektion betreffend, unerörtert ließen und außerdem einige begleitende Erscheinungen enthielten, welche von der Theorie nicht erklärt werden konnten.

So gelang es zum Beispiel F. Himstedt[7]), die magnetischen Wirkungen von zwei rotierenden geladenen Scheiben so zu steigern, daß er Ablenkungen der Magnetnadel (bei 3 m Skalenabstand) bis zu 100 mm beobachten konnte. Er machte damals nur relative Messungen und bestätigte die Proportionalität der magnetischen Feldstärke und des Konvektionsstromes. Aber diese Proportionalität reichte nur bis zu den Potentialen von etwa 4000 Volt, — bei höheren Potentialen waren die magnetischen Wirkungen kleiner, als es nach der Proportionalität zu erwarten war. F. Himstedt sah „keine andere Möglichkeit, diese Erscheinung zu erklären, als anzunehmen, daß die elektrische Ladung an dem ponderablen Träger derart haftet, daß sie mit ihm sich bewegt, daß aber bei höheren Spannungen ein Teil der Ladung gar nicht mehr mit dem Träger rotiert“.

H. Rowland und C. T. Hutchinson[8]) erstrebten das Ziel, möglichst genaue absolute Messungen zu machen, und obgleich sie viel kleinere Ablenkungen der Magnetnadel erhielten als F. Himstedt, so konnten sie doch aus ihren Versuchen das Verhältnis der elektromagnetischen zu den elektrostatischen Einheiten berechnen und erhielten so eine Zahl zwischen $2{,}26 \cdot 10^{10}$ und $3{,}78 \cdot 10^{10}$; als Mittelwert aus 20 Versuchsreihen ergab sich $c = 3{,}19 \cdot 10^{10}$. Die von F. Himstedt beobachtete Erscheinung haben sie sogar bei noch höheren Potentialen bis 8000 Volts nicht beobachtet, dafür ergab sich aber eine andere Eigen-

tümlichkeit: es waren nämlich die Ausschläge der Magnetnadel beim Zeichenwechsel der Geschwindigkeit, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen merkwürdigerweise nicht gleich; und diese Ungleichheit konnte den Beobachtungsfehlern nicht zugeschrieben werden.

Zur Aufklärung aller dieser Fragen unternahm ich, die Versuche über die magnetischen Wirkungen der elektrischen Konvektion von neuem zu untersuchen, und schon die ersten Versuche mit einer einfachen Zentrifugalmaschine zeigten mir, daß die Existenz dieser Wirkungen keinem Zweifel unterliegen kann und daß es sich lediglich um die Konstruktion eines solide gebauten und gut isolierenden Apparats handelte, damit die magnetische Wirkung bewegter Ladung mit voller Klarheit zutage trete und möglichst genaue absolute Messungen gestatte.

Inzwischen ist dieselbe Frage von mehreren Autoren in Angriff genommen worden. So publizierte V. Crémieu[9]) eine große Anzahl von Arbeiten, welche aber den Rowlandschen Versuchen völlig widersprachen. Um sich von den störenden Einflüssen der rotierenden geladenen Scheibe auf das Magnetometer zu befreien, schlug V. Crémieu einen neuen Weg ein: er beobachtete nicht direkt das magnetische Feld, sondern die Induktionsströme, welche bei der Veränderung des magnetischen Feldes einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegten, aber mit der Zeit veränderlichen Ladung erzeugt werden. Die Induktionsströme wurden durch einen Kommutator gleichgerichtet und mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Magnetnadel fern von der rotierenden Scheibe aufgestellt werden konnte und auf diese Weise von verschiedenen Störungen befreit wurde; dessenungeachtet blieb die erwartete magnetische Wirkung der Konvektionsströme völlig aus. Aus dieser Tatsache konnte sofort geschlossen werden, daß, wenn man einen Stromkreis aus zwei Teilen zusammenstellt und im ersten Teile die Elektrizität durch Leitung, im zweiten aber durch Konvektion fortführen läßt, daß dann nur der erste Teil ein magnetisches Feld erzeugen würde, der zweite dagegen nicht; es würden auf diese Weise sogenannte „offene Ströme“ realisiert werden. Das wurde von V. Crémieu*) tatsächlich in einem besonders angestellten Versuche beobachtet. V. Crémieu negierte daher jede magnetische Wirkung elektrischer Konvektion und alle darauf gegründeten theoretischen Folgerungen.

*) C. R. **132**, 1108, 1901.

H. Pender[10]) dagegen, welcher bei H. Rowland selbst arbeitete und dieselbe Methode wie V. Crémieu benutzte, erhielt positive und sogar sehr genaue Resultate.

Nach dem Vorschlag von H. Poincaré vereinigten sich diese beiden Autoren, H. Pender und V. Crémieu[12]), in Paris und unternahmen eine gemeinschaftliche Untersuchung. Nach einigen Versuchen gelang es ihnen zusammen den Rowland-Effekt zu erhalten, es trat aber wieder eine neue Erscheinung zutage. Wenn man nämlich den bewegten Leiter, um seine Isolation zu vergrößern, mit Glimmer bedeckte, so verminderten sich die beobachteten magnetischen Wirkungen der Konvektionsströme und bei zwei dünnen Glimmerschichten wurden die Wirkungen zehnmal kleiner als ohne Glimmer.

Bei meinen nach der direkten magnetometrischen Methode angestellten Versuchen trat diese Erscheinung nie ein, auch N. Karpen[13]), der ja nach einer Methode arbeitete, welche sehr ähnlich der Crémieuschen war (es wurden statt der intermittierenden sinusförmige Ströme von einem Transformator zur Ladung der rotierenden Scheiben benutzt), hat den Einfluß der Glimmerschichten auf die magnetischen Wirkungen der Konvektionsströme nicht konstatiert, und da endlich auch vom theoretischen Standpunkte aus, wie unten auseinandergesetzt, dieser Einfluß der Glimmerschichten unerklärlich bleibt, so bin ich der Meinung, daß er einem Versuchsfehler zuzuschreiben ist. Sehr wahrscheinlich ist es, daß alle die von F. Himstedt, H. Rowland und C. Hutchinson, sowie von H. Pender und V. Crémieu beobachteten störenden Erscheinungen in Isolationsfehlern, Spitzenentladungen und dergleichen ihren Grund haben.*)

Alle diese Beispiele zeigen, wie vorsichtig man bei diesen Versuchen vorgehen muß. Ich baute mir deshalb einen besonderen Apparat, der mir die magnetischen Wirkungen der elektrischen Konvektion und alle damit zusammenhängenden Fragen nach einem einheitlichen Plane und unter möglichst variierten Versuchsbedingungen experimentell zu studieren erlaubte.

3. Beobachtungsmethoden.

Bei der Untersuchung des Rowland-Effektes kann man zwei wesentlich verschiedene Methoden benutzen.

Bei der einen beobachtet man direkt das magnetische Feld, welches von einer gleichförmig bewegten Ladung erzeugt wird; diese Methode

*) Vergl. A. Eichenwald, Ann. d. Phys. **11**, 11—14 (Versuchsfehler), 1903.

ist von H. Rowland selbst und fast von allen anderen Beobachtern benutzt worden. Bei der zweiten von H. Pender gewählten Methode werden die Induktionsströme beobachtet, welche bei der Veränderung des magnetischen Feldes einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegten, aber mit der Zeit veränderlichen Ladung erzeugt werden.

Die zweite Methode mag verschiedene Vorteile in bezug auf Bequemlichkeit der Beobachtung darbieten, ich habe dennoch der ersten den Vorzug gegeben, erstens weil das eine direkte Methode ist, und zweitens, weil wir dabei nur statische Felder benutzen, was für den Vergleich mit der Theorie von Wichtigkeit ist. In der Tat sind ja die Versuchsbedingungen bei der Induktionsmethode sehr kompliziert, denn neben den Konvektionsströmen treten hier noch Leitungsströme beim Laden und Entladen hinzu. Bei allen meinen Versuchen wurden stets statische elektrische Felder erzeugt und die durch die Bewegung der Ladung erregten statischen magnetischen Felder direkt mit einem Magnetometer gemessen. Die Messung selbst geschah in der Weise, daß man die Wirkungen des Konvektionsstromes mit denen eines gewöhnlichen konstanten Leitungsstromes verglich.

Was die Einzelheiten des Apparates und der Versuchsanordnung, sowie die nötigen Vorsichtsmaßregeln und die möglichen Versuchsfehler anbetrifft, so muß ich mich mit dem Hinweis auf die Originalarbeiten begnügen und will hier die Frage nur vom prinzipiellen Standpunkte aus behandeln.

Der Natur der Sache entsprechend, wollen wir im folgenden die bewegten Leiter und die bewegten Dielektrika gesondert behandeln.

4. Bewegte Leiter.

Bewegt sich ein Leiter in einem elektrischen Felde und zwar so, daß an jedem Teile seiner Oberfläche die elektrische Erregung εE sich mit der Zeit nicht ändert, so muß auch die elektrische Dichte ϱ im Leiter überall konstant bleiben, denn

$$4\pi\varrho = \varepsilon E_n .$$

Solche Fälle wollen wir „reine elektrische Konvektion“ nennen. Wenn aber irgendwelche Teile des Leiters bei ihrer Bewegung in solche Stellen des Raumes kommen, wo εE verschieden ist, so entstehen infolge der Bewegung besondere Leitungsströme, — wir wollen sie Konduktionsströme nennen, — welche natürlich ihr eigenes Magnetfeld erzeugen und so die magnetischen Wirkungen des Konvektionsstromes entstellen.

Stehen zum Beispiel zwei vertikal geladene Scheiben einander

gegenüber, wie es bei den meisten Versuchen der Fall war, und rotiert die eine oder die andere, oder beide Scheiben rotieren gleichzeitig mit konstanter Geschwindigkeit um ihre horizontale Symmetrieachse, so haben wir den ersten Fall und besonders angestellte Versuche zeigen, daß in diesem Falle tatsächlich keine Leitungsströme entstehen; wir haben hier eine reine elektrische Konvektion, die Elektrizität wird bei der Bewegung des Leiters mit derselben Geschwindigkeit mitgeführt, sie haftet an der Materie.

Wird die eine oder die andere Scheibe in einzelne Sektoren eingeteilt mit mehr oder weniger großen isolierenden Zwischenräumen, so kommt bei der Bewegung ein leitender Sektor entweder einem anderen Sektor oder einem Zwischenraum gegenüber zu stehen; das Feld und die elektrische Dichte ändern sich in den leitenden Sektoren mit der Zeit und es entstehen Konduktionsströme. Diese Konduktionsströme sind leicht zu beobachten entweder durch ihre dämpfende Wirkung auf leichte bewegliche Leiter*) oder direkt mit dem Telephon als Wechselströme**), oder endlich durch ihre magnetischen Wirkungen.***) Wollen wir also die magnetische Wirkung eines Konvektionsstromes unter reinen Verhältnissen studieren, so müssen wir für den Versuch, streng genommen, nur volle leitende Scheiben, d. h. wirkliche Rotationskörper benutzen und keine Sektoreneinteilung zulassen.†)

*) H. Hertz, Wied. Ann. **18**, 267, 1881; A. Eichenwald, Ann. d. Phys. **11**, 28, 1903.

**) A. Eichenwald, l. c., S. 25, 1903.

***) H. v. Helmholtz, Ges. Abhandl. **1**, 793; A. Eichenwald, l. c., 26, 27, 1903.

†) Bei der Kritik der Crémieuschen Versuche hat H. A. Wilson (Phil. Mag. (6) **2**, 150, 1901) ihm den Vorwurf gemacht, daß bei ihm die Sektoren wahrscheinlich schlecht voneinander isoliert waren. Auch A. Potier (Éclair. électr. **25**, 352, 1900) und H. C. Pocklington (Phil. Mag. (6) **1**, 325, 1901) hielten die Sektoreneinteilung für nötig. Wir kommen hier gerade zum entgegengesetzten Resultate: die Sektoren brauchen gar nicht isoliert zu werden und überhaupt ist die Sektoreneinteilung überflüssig, wenn auch bei kleinen Zwischenräumen sie keinen merklichen Schaden mit sich bringt. Die Versuchsanordnung von E. Adams[11]) mit bewegten Kugeln ist in bezug auf die Reinheit der Konvektion auch nicht einwandfrei und die V. Crémieusche Beobachtungsmethode der Induktionsströme noch weniger.

Weitere Diskussionen über hierher gehörige Fragen vergl.: H. Poincaré et A. Potier. Éclair. électr. **31**, 83, 1902; A. Righi, Phys. Zs. **3**, 310, 409, 449, 1902; T. Levi-Civita, Rend. R. Acc. d. Linc. (5) **11**, 1902; Nuov. Cim. (5) **6**, 141, 1903; G. Picciati, Rend. R. Acc. d. Linc. (5) **13**, 181, 1904.

In allen diesen Fällen bewegter Leiter zeigt sich die Maxwell-Hertzsche wie auch die Lorentzsche Theorie mit den Versuchen in voller Übereinstimmung.

5. Bewegte Dielektrika.

Bis jetzt haben wir unter bewegter Ladung immer die elektrische Ladung eines Leiters, also die „wahre Ladung" verstanden. Wie steht es denn mit den fingierten Ladungen, die auf der Oberfläche eines ungeladenen Dielektrikums in einem elektrostatischen Felde induziert werden, — erzeugen sie bei der Bewegung des Dielektrikums auch ein magnetisches Feld?

Die Versuche von W. C. Röntgen[5]) gaben auf diese Frage, wenn auch nur in qualitativer Hinsicht, eine positive Antwort. W. Röntgen ließ eine horizontale Glas- oder Ebonitscheibe zwischen zwei geladenen Metallscheiben um eine vertikale Achse rotieren und konstatierte dabei die Ablenkungen einer in der Nähe aufgehängten Magnetometernadel. Diese Ablenkungen waren in dem erwarteten Sinne, wenn man die bewegten fingierten Ladungen als fingierte Ströme entsprechender Richtung auffaßte, sie waren aber so klein, daß keine Messungen möglich waren. Absolute Messungen bekommen hier besonderes Interesse, weil gerade für die Dielektrika die elektromagnetische Theorie für bewegte Körper von C. Maxwell und H. Hertz einerseits und die Elektronentheorie von H. Lorentz anderseits verschiedene Resultate erwarten lassen.

In den erstgenannten Theorien nämlich wird vorausgesetzt*), „daß der elektrische und magnetische Zustand des raumerfüllenden Mediums für jeden Punkt vollständig bestimmt sei durch je eine einzige Richtungsgröße", daß also bei der Bewegung des Körpers das ganze raumerfüllende Medium mitbewegt wurde, daß „der hypothetisch im Inneren der ponderablen Materie vorausgesetzte Äther sich nur zugleich mit dieser bewege". Der bekannte Versuch von Fizeau mit dem strömenden Wasser und der Mitführungskoeffizient von Fresnel wird in den Rahmen dieser Theorie nicht aufgenommen.

Nach den Ansichten von Fresnel dagegen ist die Dichte des Äthers in verschiedenen Körpern verschieden und proportional dem Quadrat des Brechungsexponenten n. Bewegt sich irgendein Körper, so wird sich mit ihm nur der Überschuß der Ätherdichte $n^2 - 1$ über der Dichte des freien Äthers $= 1$ mitbewegen; es wird demnach nur der

*) H. Hertz, Wied. Ann. 41, 369, 1890; Ges. Abhandl. II, S. 256, 257.

$\frac{n^2-1}{n^2}$ Teil des im bewegten Körper eingeschlossenen Äthers mitbewegt und diesen Quotient nennt man den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten.

Vom elektromagnetischen Standpunkte aus ist nach Maxwell $n^2 = \varepsilon$ und der Fresnelsche Mitführungskoeffizient wird $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ sein. Das heißt mit anderen Worten, daß bei der Bewegung eines Dielektrikums nicht die ganze in ihm herrschende elektrische Erregung εE an der Bewegung des Körpers teilnimmt, sondern nur der $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}$ Teil dieses Feldes, also nur $(\varepsilon - 1) E$.

Nach der Elektronentheorie ist gerade das von den Elektronen im Dielektrikum erregte Feld, d. h. die Polarisation gleich $(\varepsilon - 1) E$ und eben dieses Feld wird von den Elektronen bei ihrer Bewegung mitgeführt, der Rest $\varepsilon E - (\varepsilon - 1) E = E$ bleibt im ruhenden Äther stehen. Die Elektronentheorie führt also direkt zu dem Fresnelschen Mitführungskoeffizienten und gibt eine Erklärung des Fizeauschen Experiments. Gleichzeitig fordert diese Theorie, daß die Bewegung der Dielektrika in einem elektrostatischen Felde von einem magnetischen Felde begleitet wird, welches proportional zu $(\varepsilon - 1) E$ sein soll und nicht proportional zu εE, wie es nach der Hertzschen Theorie bei mitbewegtem Äther sein würde.

Wir sehen also, daß die Versuche über die magnetischen Wirkungen der bewegten Dielektrika im elektrostatischen Felde einerseits und die Fizeauschen Versuche über den Einfluß des bewegten Wassers auf die Lichtgeschwindigkeit anderseits sehr nahe miteinander verwandt sind, denn in allen diesen Versuchen spielt derselbe Fresnelsche Mitführungskoeffizient eine wichtige Rolle. Die nahe Verwandtschaft dieser in so verschiedenen Gebieten der Physik liegenden Fragen ist W. Röntgen nicht entgangen, denn wir lesen in seiner oben zitierten Arbeit: „Es wäre mir namentlich von großem Interesse gewesen, zu erfahren, ob dasjenige Medium, in welchem die dielektrische Polarisation stattfindet, die Bewegungen der ponderablen Teilchen vollständig mitmacht oder sich ähnlich wie der Lichtäther nach Fresnels Ansicht verhält. In der Tat sind die sich nach dieser Richtung hin eröffnenden Perspektiven zu verlockend, um nicht alles zu versuchen, was zu einem entscheidenden Resultat führen könnte. Indes blieben, wie schon gesagt, meine Bemühungen bis jetzt erfolglos."

In der jüngsten Zeit hat H. Pender*) die Crémieusche Induktionsmethode benutzt, um auch das magnetische Feld bewegter Dielektrika, also fingierter Ladungen zu untersuchen und erhielt bei einer Potentialdifferenz von 7470 Volts und 57,8 Umdrehungen der Scheibe in der Sekunde einen doppelten Ausschlag im Galvanometer von 4,5 mm. Die nach den Anschauungen der Elektronentheorie gemachten Rechnungen ergaben einen Ausschlag von 4,85 mm. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Versuche muß als eine sehr gute angesehen werden, wenn man noch bemerkt, daß die Rechnung ein homogenes Feld voraussetzt, welche Bedingung bei dem Versuche mit einer Scheibe ohne Schutzring, gerade an den Stellen, wo der Konvektionsstrom am größten ist, nämlich an den Rändern der Scheibe, nicht erfüllt war. Jedenfalls zeigen die Versuche von H. Pender, daß eine bewegte fingierte Ladung auch ein magnetisches Feld erzeugt, wie eine wahre elektrische Konvektion. Bei meinen eigenen Untersuchungen**) habe ich aus den oben angegebenen Gründen ausschließlich statische elektrische Felder erzeugt und statische magnetische Felder mit dem Magnetometer direkt beobachtet. Zu den Versuchen diente derselbe Apparat, welcher zur Untersuchung der magnetischen Wirkungen bewegter Leiter, also wahrer elektrischer Konvektion benutzt worden war. Wegen der hier bei den Dielektrika noch hinzukommenden Vorsichtsmaßregeln verweise ich auf die Originalarbeit.

Die zahlreichen Versuche beziehen sich auf folgende Fälle: in einem geladenen Kondensator werden bewegt

1. die Belegungen bei stillstehendem Dielektrikum,

2. das Dielektrikum allein,

3. das Dielektrikum mit der einen Belegung, indem die andere Belegung stillsteht, und endlich

4. es wird der Kondensator als Ganzes bewegt, das Dielektrikum mit den beiden Belegungen zusammen. In allen diesen Fällen wurde das erzeugte magnetische Feld mit dem Magnetometer gemessen und mit der Theorie verglichen.

Der zweite Fall ist von mir in verschiedener Weise untersucht worden.

Erstens wurden relative Messungen gemacht, die Versuchsanordnung aber so getroffen, daß die Ausschläge der Magnetnadel möglichst

*) H. Pender, Phil. Mag. (6) **5**, 42, 1903.
) A. Eichenwald, Ann. d. Phys. **11, 421, 1903; **13**, 919, 1904.

groß ausfielen; bei Potentialdifferenzen der unbeweglichen Belegungen von 1200 bis 12000 Volts und bei Geschwindigkeiten von 71 bis 140 Umdrehungen des Dielektrikums in der Sekunde erhielt ich Ausschläge der Magnetnadel von 3,1 bis 44,8 mm bei 2 m Skalenabstand. Die Proportionalität des Magnetfeldes und des fingierten Konvektionsstromes ergab sich mit einer Genauigkeit von etwa ± 5 Proz.

Zweitens wurde möglichst homogenes Feld mit dielektrischen Schutzringen benutzt und absolute Messungen angestellt. Diese Messungen können einen wahrscheinlichen Fehler von etwa 2,7 Proz. enthalten, und in denselben Grenzen liegt auch die Übereinstimmung mit der Theorie.

Dieser zweite Fall mußte schon deswegen mit der größten Genauigkeit untersucht werden, weil die bewegten Dielektrika von den unbewegten Belegungen durch Luftschichten getrennt waren, welche, wenigstens teilweise, bei der Bewegung auch mitgerissen werden. Nach der Elektronentheorie hat die bewegte Luft auf die magnetischen Wirkungen keinen bemerkbaren Einfluß, denn für sie ist $(\varepsilon - 1)$ sehr klein; nach der Hertzschen Theorie aber wird durch diese Komplikation die Rechnung sehr erschwert, denn die Geschwindigkeit der Luft ist schwer zu bestimmen.

6. Bewegter Kondensator.

Ganz frei von dieser Schwierigkeit bleibt der letzte Fall, wo das Dielektrikum ohne Luftschichten samt den fest anliegenden Belegungen rotiert. Hier fallen die wahren und die fingierten Ladungen in entsprechenden Ebenen zusammen, und da die wahre und die fingierte Ladung in jeder Ebene, wo das Dielektrikum vom Leiter begrenzt wird, von entgegengesetztem Zeichen sind, so wird die beobachtete magnetische Wirkung ihrer Differenz, d. h. der freien elektrischen Ladung, proportional sein. Nach der Hertzschen Theorie dagegen würden wir in diesem Falle überhaupt keine magnetischen Wirkungen beobachten können.

Der Versuch entscheidet unzweideutig gegen die Hertzsche und zugunsten der Lorentzschen Theorie.

7. Der Verschiebungsstrom.

Meinen Apparat habe ich noch benutzt, um die magnetischen Wirkungen eines Verschiebungsstromes zu untersuchen, welcher entsteht, wenn sich das Dielektrikum in einem inhomogenen elek-

trischen Felde bewegt. W. C. Röntgen[5]) war der erste, welcher diese Wirkung qualitativ konstatiert hat.

In diesem Falle bleibt das elektrische Feld selbst in Ruhe, nur die einzelnen Stellen des Dielektrikums kommen bei ihrer Bewegung in elektrische Felder von verschiedener Intensität.*) Infolgedessen entsteht hier eine zeitliche Änderung der Polarisation nur in bezug auf das bewegte Dielektrikum; im Äther selbst bleibt das Feld mit der Zeit unverändert. Die magnetische Wirkung dieses besonderen Verschiebungsstromes wird demnach nur der zeitlichen Änderung der Polarisation $(\varepsilon - 1)E$, nicht der Erregung εE proportional sein.

Die von mir in dieser Richtung angestellten quantitativen Versuche stehen auch mit der Elektronentheorie in Übereinstimmung.

8. Elementare Theorie.

Wir können jetzt alle Fälle, wo durch die Bewegung der Körper im elektrostatischen Felde ein magnetisches Feld erzeugt wird, folgendermaßen zusammenstellen.

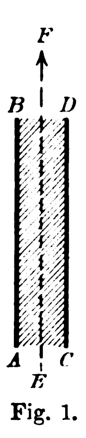


Fig. 1.

Stellen wir (Fig. 1) uns einen Kondensator vor, welcher aus zwei parallelen ebenen Belegungen und einem zwischen denselben eingeschlossenen Dielektrikum, von der Dielektrizitätskonstante ε, besteht. Die Feldintensität sei E, dann haben wir:

a) Die wahre Ladungsdichte an den Belegungen

$$\pm \varrho = \frac{\varepsilon E}{4\pi}.$$

*) Dieser Verschiebungsstrom im Dielektrikum ist dem Konduktionsstrom im Leiter analog.

b) Die fingierte Ladungsdichte am Dielektrikum

$$\pm\varrho' = \frac{-(\varepsilon-1)\cdot E}{4\pi}.$$

c) Die freie Ladungsdichte

$$\varrho'' = \pm\varrho \pm \varrho' = \pm\frac{E}{4\pi}.$$

Werden diese Ladungen in der Richtung parallel den Ebenen des Kondensators mit einer gleichförmigen Geschwindigkeit v bewegt, so entstehen magnetische Felder:

$$M = A\cdot\frac{v}{c}\cdot\frac{\varepsilon E}{4\pi} = A\cdot\beta\cdot\varrho,$$

$$M' = -A\cdot\frac{v}{c}\cdot\frac{(\varepsilon-1)E}{4\pi} = A\cdot\beta\cdot\varrho',$$

$$M + M' = A\cdot\frac{v}{c}\cdot\frac{E}{4\pi} = A\cdot\beta\cdot\varrho''.$$

A ist ein Proportionalitätsfaktor, welcher von dem Orte, wo die magnetische Kraft beobachtet wird, abhängt. A läßt sich ganz ebenso berechnen, als wenn die Konvektionsströme durch gewöhnliche Leitungsströme ersetzt wären. Unter $c = 3\cdot 10^{10}$ ist das Verhältnis der elektrostatischen zu den elektromagnetischen Einheiten zu verstehen. In den Formeln für die magnetische Kraft kommt immer das Verhältnis

$$\beta = \frac{v}{c}$$

der Geschwindigkeit des Körpers zu der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum vor.

Verschiedene Fälle können vorkommen:

1. Fall. Es bewege sich die eine Belegung AB allein; dann ist die magnetische Kraft am Magnometer M

$$M_1 = A_1\cdot\beta\cdot\varrho.$$

Für die andere Belegung CD, wo die Ladungsdichte $-\varrho$ ist, haben wir

$$M_2 = -A_2\cdot\beta\cdot\varrho.$$

Bewegen sich beide Belegungen in derselben oder in der entgegengesetzten Richtung bei stillstehendem Dielektrikum, dann ist

$$M = M_1 \pm M_2 = (A_1 \mp A_2)\cdot\beta\varrho\cdot = (A_1 \mp A_2)\beta\cdot\frac{\varepsilon E}{4\pi}.$$

Diese Formel ist von mir für verschiedene ε geprüft worden.

2. Fall. Es bewege sich das Dielektrikum allein, dann gibt die Ebene AB

$$M_1' = A_1\beta\varrho'$$

und die Ebene CD

$$M_2' = - A_2 \beta \varrho'.$$

Beide zusammen geben

$$M' = (A_1 - A_2) \beta \varrho'.$$

3. Fall. Es soll sich jetzt die eine Hälfte des Kondensators bewegen, nämlich $ABFE$; dann haben wir:

von der Fläche AB (freie Elektrizität)

$$M_1'' = A_1 \beta \varrho'',$$

von der Fläche FE (fingierte Elektrizität)

$$M_3' = A_3 \beta \varrho',$$

zusammen

$$M_a = \left[A_1 + A_3 (\varepsilon - 1)\right] \beta \frac{E}{4\pi}.$$

Diese Formel wurde von mir experimentell geprüft und entspricht den Tatsachen.

Für sehr dünne dielektrische Schichten wird sich A_1 von A_3 wenig unterscheiden und wir erhalten

$$M = A_1 \beta \frac{\varepsilon E}{4\pi},$$

dieselbe magnetische Wirkung, wie bei der wahren elektrischen Konvektion allein. Man darf also den bewegten Leiter mit einer sehr dünnen Schicht irgendeines Dielektrikums (z. B. mit einer Glimmerschicht, wie bei V. Crémieu) bedecken, ohne dadurch die magnetischen Wirkungen der wahren Konvektion zu vermindern.*)

Bewegt sich die andere Hälfte $FEDC$ des Kondensators, so ist

$$M_b = \left[- A_2 - A_3 (\varepsilon - 1)\right] \beta \frac{E}{4\pi}.$$

4. Fall. Bewegt sich der Kondensator als Ganzes, das Dielektrikum und die Belegungen zusammen, so beobachten wir eine magnetische Feldintensität mit dem Magnetometer

$$M = M_a + M_b = (A_1 - A_2) \beta \frac{E}{4\pi},$$

welche, bei gegebener elektrischer Feldintensität E (oder bei gegebener Potentialdifferenz im Kondensator), von der Dielektrizitätskonstante des bewegten Dielektrikums unabhängig bleibt.

Dieses wird durch den Versuch direkt bestätigt.

Endlich wollen wir einen Fall der Bewegung im inhomogenen elektrischen Felde betrachten. Es seien zum Beispiel (Fig. 2) zwischen

*) Vergl. dagegen V. Crémieu und H. Pender[12]), l. c. und auch W. Sutherland, The Crémieu-Pender discovery. Phil. Mag. (6) 7, 405, 1904.

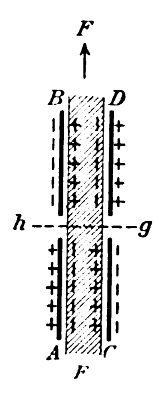


Fig. 2.

den unbeweglichen Leitern A und C einerseits und B und D anderseits zwei elektrische Felder hergestellt, die aber entgegengesetzt gerichtet sind, und es bewege sich zwischen ihnen irgendein Körper EF. Aus der Figur ist leicht zu ersehen, daß in diesem Falle während der Bewegung in der Richtung EF im Körper bei gh eine zeitliche Änderung der Ladungsdichte eintreten muß. Ist EF ein Leiter, so wird von g nach h ein Konduktionsstrom fließen, ist es ein Dielektrikum, so entsteht in derselben Richtung ein Verschiebungsstrom. Im bewegten Körper selbst entstehen diese Ströme zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Stellen, im Raume bleiben diese Ströme stehen und ihre magnetischen Wirkungen können mit einem bei gh aufgestellten Magnetometer gemessen werden. Im Falle, daß EF ein Leiter ist, sind die magnetischen Wirkungen proportional zu $\beta\varrho$, im Falle eines Dielektrikums proportional zu $\beta\varrho'$.

Auch dieses bestätigt der Versuch.

9. Resultate.

Wie weit die angestellten Versuche mit der Theorie in Übereinstimmung stehen, zeigt die folgende Tabelle, welche die aus den verschiedensten Versuchen und von verschiedenen Beobachtern berechneten Werte der universellen Konstante c enthält.

Das große Versuchsmaterial, das wir jetzt besitzen, erlaubt uns mit Sicherheit folgendes zu behaupten.

1. Bei der Bewegung der Körper im elektrostatischen Felde entstehen im allgemeinen Konvektions-, Konduktions- und Verschiebungsströme; alle diese Ströme sind in bezug auf magnetische Wirkungen

Beobachter	c von — bis	c Mittelwert	Methode
1. Wahre elektrische Konvektion.			
H. Rowland und C. Hutchinson	2,26—3,78	3,19	direkt
H. Pender	2,75—3,23	3,05	Induktion
„	2,92—3,04	3,00	
A. Eichenwald	2,86—3,15	2,99	direkt
F. Himstedt	2,70—3,29	3,04	direkt
„	2,68—3,24	2,99	
V. Karpen	2,70—3,50	2,90	Induktion
2. Fingierte elektrische Konvektion.			
H. Pender	—	3,23	Induktion
A. Eichenwald	2,90—2,95	2,93	direkt
3. Es wird die eine Belegung des Kondensators mit dem Dielektrikum bewegt.			
A. Eichenwald	2,83—3,16	2,98	direkt
4. Es wird der Kondensator als Ganzes bewegt.			
A. Eichenwald	2,96—3,19	3,06	direkt
„	2,88—3,05	2,99	
5. Der Verschiebungsstrom.			
A. Eichenwald	—	2,76	direkt

den Wirkungen eines galvanischen Stromes von gleichem numerischen Betrage völlig äquivalent.

2. Im bewegten Leiter bildet die wahre Elektrizität den Konvektionsstrom, in einem Dielektrikum ist das die fingierte Elektrizität. Das stimmt mit den Anschauungen der Elektronentheorie überein.

3. Im Falle reiner elektrischer Konvektion sind die Bewegungen und die magnetischen Wirkungen der bewegten Ladungen unabhängig voneinander; sie superponieren sich einfach.*) Die Ladungen haften an der Materie.

4. Alle beobachteten Ströme bilden stets geschlossene Stromkreise.

5. Die Versuche sind mit der Annahme eines überall, auch in den bewegten Dielektrika, ruhenden Äthers im Einklange.

Noch eine wichtige Bemerkung muß hinzugefügt werden.

*) Vergl. A. Eichenwald, Ann. d. Phys. **18**, 937, 942, 1904.

Die in den verschiedenen Versuchen benutzten Geschwindigkeiten der Ladungen übertreffen nicht $1,5 \cdot 10^4$ cm/sec.; das Verhältnis $\beta = \frac{v}{c}$ war also höchstens $0,5 \cdot 10^{-6}$. Die besten Versuche waren mit einem möglichen Fehler von etwa 3 Proz. behaftet. Wenn also die Versuche die Abhängigkeit des Magnetfeldes der elektrischen Konvektion von der ersten Potenz des β festzustellen erlauben, so sind sie gar nicht imstande, den etwaigen Einfluß des β^2 zu entdecken.

Dasselbe gilt für den Versuch von Fizeau über den Einfluß des strömenden Wassers auf die Lichtgeschwindigkeit.

Wenn also alle diese Versuche gegen die Maxwell-Hertzschen elektrodynamischen Gleichungen bewegter Körper und zugunsten der Lorentzschen Elektronentheorie sprechen, so können sie dennoch zwischen den neueren Theorien von H. Lorentz und E. Cohn nicht entscheiden.

Moskau, Ingenieur-Hochschule. 9. Februar 1908.

(Eingegangen 12. Februar 1908.)

Berichtigungen

zu der Arbeit: „Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen“.[1])

Von **A. Einstein.**

Bei Durchsicht der Korrekturbogen der genannten Arbeit ist mir leider eine Anzahl Fehler entgangen, die ich berichtigen muß, weil sie das Lesen der Arbeit erschweren.

Formel 15b (S. 435) sollte lauten:

$$\frac{d}{dt}\left[\int \frac{1}{4\pi c}(YN - ZM)dw\right] + \Sigma \frac{\mu \dot{x}}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} = 0 .$$

Die zweite Formel auf S. 451 hat fälschlich den Faktor $\frac{4}{3}$; es sollte heißen:

$$G = \frac{q}{\sqrt{1 - \frac{q^2}{c^2}}} \frac{E_0}{c^2} .$$

Formel 28 auf S. 453 lautet richtig:

$$dE = F_x dx + F_y dy + F_z dz - p\,dV + T\,d\eta .$$

Einige Zeilen weiter unten ist der Index bei G_x zu ergänzen. In der vorletzten Zeile der S. 455 sollte es heißen „ersetzbar“ statt „nutzbar“.

---

1) Dieses Jahrbuch 4, 411, 1907.

Auf S. 461 sollte es heißen:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} = \left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right) \frac{\partial}{\partial \sigma}$$

und

$$w_\xi = \left(1 + \frac{\gamma \xi}{c^2}\right) u_\xi .$$

Auf S. 462 sind ferner bei den Größen u_ξ und u_ζ die Indizes zu ergänzen. Außerdem ist etwa in der Mitte dieser Seite ein Zeichenfehler zu berichtigen; es sollte heißen:

$$\eta_\sigma = \eta_\tau \left(1 - \frac{\gamma \xi}{c^2}\right).$$

Eine briefliche Mitteilung von Herrn **Planck** veranlaßt mich dazu, zur Vermeidung eines naheliegenden Mißverständnisses eine ergänzende Bemerkung beizufügen.

Im Abschnitt „Relativitätsprinzip und Gravitation" wird ein ruhendes, in einem zeitlich konstanten, homogenen Schwerefeld gelegenes Bezugssystem als physikalisch gleichwertig behandelt mit einem gleichförmig beschleunigten, gravitationsfreien Bezugssystem. Der Begriff „gleichförmig beschleunigt" bedarf noch einer Erläuterung.

Wenn es sich — wie in unserem Falle — um eine gradlinige Bewegung (des Systems Σ) handelt, so ist die Beschleunigung durch den Ausdruck $\frac{dv}{dt}$ gegeben, wobei v die Geschwindigkeit bedeutet. Nach der bisher gebräuchlichen Kinematik ist $\frac{dv}{dt}$ eine vom Bewegungszustande des (beschleunigungsfreien) Bezugssystems unabhängige Größe, so daß man, wenn die Bewegung in einem bestimmten Zeitteilchen gegeben ist, ohne weiteres von der (momentanen) Beschleunigung reden kann. Gemäß der von uns angewendeten Kinematik hängt $\frac{dv}{dt}$ vom Bewegungszustande des (beschleunigungsfreien) Bezugssystems ab. Unter allen Beschleunigungswerten, die man so für eine bestimmte Bewegungsepoche erhalten kann, ist aber derjenige ausgezeichnet, welcher einem Bezugssystem entspricht, demgegenüber der betrachtete Körper die Geschwindigkeit $v = 0$ besitzt. Dieser Beschleunigungswert ist es, der bei unserem „gleichförmig beschleunigten" System konstant bleiben soll. Die auf S. 457 gebrauchte Beziehung $v = \gamma t$ gilt also nur in erster Annäherung; dies genügt aber, weil in der Betrachtung nur bezüglich t bezw. τ lineare Glieder zu berücksichtigen sind.

(Eingegangen 3. März 1908.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

E. Meyer u. **E. Regener,** Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10,** 1—13, 1908.

T. F. Mc Keon, The diurnal variation of the spontaneous ionization in air in closed vessels. Phys. Rev. **25,** 399—421, 1907.

J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8,** 881—884, 1907.

H. Rubens u. **E. Ladenburg,** Über die lichtelektrische Erscheinung an dünnen Goldblättchen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 749—752, 1907.

A. Joffé, Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: „Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen usw." Ann. d. Phys. **24,** 939—940, 1907.

F. Soddy, The Wehnelt cathode in a high vacuum. Nat. **77,** 53—54, 1907.

F. Soddy, Die Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Phys. Zeitschr. **9,** 8—10, 1908.

F. Deininger, Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Kalziumoxyd. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 674—680, 1907.

J. A. Cunningham u. **S. Ch. Mukerji,** Der elektrische Zustand naszierender Gase. Jahrb. d. Rad. u. El. **4,** 370—375, 1907.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

E. Meyer u. **E. Regener,** Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10,** 1—13, 1908.

J. Herweg, Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **24,** 326—350, 1907.

De Muynck, Electric conductivity of the explosive flame of CO. Ann. de la Soc. Scient. de Bruxelles **31,** 285—287, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. Zeleny, The discharge of electricity from pointed conductors differing in size. Phys. Rev. **25**, 305—333, 1907.

F. W. Aston, Experiments on a new cathode dark space in helium and hydrogen. Proc. Roy. Soc. **80**, 45--49, 1907.

C. Féry, Sur la température des gaz dans les tubes à vide. Journ. de phys. **6**, 979—982, 1907.

F. Soddy, Die Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Phys. Zeitschrift **9**, 8—10, 1908.

G. Gehlhoff, Über Kathodengefälle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase. Diss. Berlin 1907. Ann. d. Phys. **24**, 553—578, 1907.

P. Bary, Sur les effets de la striction électromagnétique dans les tubes à vide. Radium **4**, 323—328, 1907.

W. G. Cady and **H. D. Arnold,** On the electric arc between metallic electrodes. Sill. Journ. **24**, 383—411, 1907.

W. G. Cady u. **H. D. Arnold,** Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden. Erste Mitteilung. Phys. Zeitschr. **8**, 890—906, 1907.

C. E. Guye et **L. Zebrikoff,** Sur la différence de potentiel de l'arc à courant continu entre des electrodes métalliques. Arch. sc. phys. et nat. **24**, 549 bis 574, 1907.

Brion, Experimentelle Untersuchungen über den Hochspannungslichtbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 761—786, 1907.

Albé Tits, Untersuchungen über die Entladungspotentiale in Gasen und Dämpfen. Ann. de la Soc. Scient. de Bruxelles **31**, 144—205, 1907.

M. Töpler, Über Funkenspannungen. Elektrot. Zeitschr. **28**, 998—1001, 1907.

M. Töpler, Über gleitende Entladung (Ergänzungen). Phys. Zeitschr. **8**, 919—923, 1907.

L. Cassuto e **A. Occhialini,** I potenziali esplosivi ad alte pressioni. — Legge di Paschen. N. Cim. **14**, 330—337, 1907.

J. Herweg, Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **24**, 326—350, 1907.

R. Wagner, Die Schallenergie des elektrischen Funkens. Wien. Ber. **116**, 1013—1018, 1907.

L. Magri, Le stratificazioni nella scintilla elettrica. Linc. Rend. **16**, 680 bis 683, 1907.

W. Stuff, Wärme und Energie von Kondensatorfunken. 23 S. Diss. Münster 1907.

4. Elektrische Strahlen.

H. Greinacher, Über die Klassifizierung der neueren Strahlen. Naturw. Rundsch. **23**, 17—19, 29—31, 1907.

J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 881—884, 1907.

R. D. Kleeman, On the secondary cathode rays emitted by substances when exposed to the γ rays. Phil. Mag. **14**, 618—644, 1907.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Über die Fluoreszenzfarben des Glases unter der Wirkung von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 593—597, 1907.

E. Goldstein, Über das Auftreten roten Phosphoreszenzlichts an Geißlerschen Röhren. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 598—605, 1907.

A. Bestelmeyer u. **S. Marsh,** Über das gemeinsame Auftreten von Strahlen positiver und negativer Elektrizität in verdünnten Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 758—763, 1907.

H. Konen, Notiz über die Fluoreszenzfarben des Glases unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 744, 1907.

W. Kaufmann, Bemerkungen zu Herrn Plancks: „Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen." Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 667—673, 1907.

J. Stark, Bemerkung zu Herrn Kaufmanns Antwort auf einen Einwand von Herrn Planck. Verh. d. D. Phys. Ges. **10,** 14—16, 1908.

J. Stark, Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **8,** 913—919, 1907.

G. F. Hull, On the Doppler effect in the spectrum of hydrogen and of mercury. Comments on Mr. Stark's article. Astrophys. Journ. **26,** 117—119, 1907.

W. H. Bragg, Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Bemerkung zu der Arbeit von Frl. L. Meitner. Phys. Zeitschr. **8,** 886—887, 1907.

J. Kunz, An abrupt limit of distance in the power of the positive rays to produce phosphorescence. Phil. Mag. **14,** 614—617, 1907.

5. Die Ionen in Metallen.

J. Königsberger, Über die Elektrizitätsleitung in festen Körpern und die Elektronentheorie derselben. Phys. Zeitschr. **8,** 833—836, 1907.

W. Guertler, Bemerkungen zu dem Gesetz von Matthiessen, betr. den Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Metalllegierungen. I. Phys. Zeitschr. **9,** 29—36, 1908.

L. Bloch, Libre parcours et nombre des electrons dans les métaux. C. R. **145,** 754—757, 1907.

P. Cermak, Der Peltier-Effekt Eisen-Konstantan und Nickel-Kupfer zwischen 0° und 360° C. Ann. d. Phys. **24,** 351—356, 1907.

V. Schaffers, Le nombre des électrons libres des métaux et la série électromotrice. C. R. **145,** 1144—1145, 1907.

H. K. Onnes and **J. Clay,** On the change of the resistance of the metals at very low temperatures and the influence exerted on it by small amounts of admixtures. Proc. Amsterdam **10,** 207—215, 1907.

C. G. Knott, Magnetisation and resistance of nickel wire at high temperatures. II. Trans. Roy. Soc. Edinburgh **45,** 547—554, 1907.

F. M. Jaeger, Über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Schwefelantimons unter dem Einflusse der Lichtstrahlung. Zeitschrift f. Krist. **44,** 45—49, 1907.

P. v. Schrott, Das elektrische Verhalten der Selenmodifikationen unter dem Einflusse von Wärme und Licht. Eders Jahrb. **21,** 15—20, 1907.

F. C. Brown and **J. Stebbins,** The variation of the light sensitiveness of the selenium cell with pressure. Phys. Rev. **25,** 501—502, 1907.

F. C. Brown and **J. Stebbins,** The effect of radium on the resistance of the selenium cell. Phys. Rev. **25,** 505—506, 1907.

E. Merritt, The recovery of selenium cells after exposure to light. Phys. Rev. **25,** 502—505, 1907.

G. M. Minchin, The photoelectric property of selenium. Nat. **77,** 173, 1907.

F. G. Wick, Some electrical properties of silicon. I. Thermoelectric behavior of metallic silicon. Phys. Rev. **25,** 382—390, 1907.

W. D. Henderson, The thermoelectric behavior of metals in solutions of their own salts. II. Cadmium amalgam in a solution of cadmium sulphate. Phys. Rev. **25,** 353—361, 1907.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

F. Kohlrausch u. **R. H. Weber,** Elektrochem. Äquivalent und Temperatur. Verh. d. D. Phys. Ges. **9,** 681—696, 1907.

K. Arndt, Zähigkeit und Leitfähigkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 809 bis 812, 1907.

H. Ley u. **O. Erler,** Leitfähigkeitsmessungen bei Natriumsalzen der isomeren Oxybenzoesäuren. Zur Frage nach der Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Anionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13,** 797—799, 1907.

E. E. Fournier d'Albe, Application of the electron theory to electrolysis. Trans. Faraday Soc. **3,** 1—4, 1907.

G. Rosset, Sur l'expression de la résistivité électrolytique et ses conséquences. Éclair. él. **53,** 181—188, 262—267, 1907.

H. F. Lewis, The effect of acetone on the transport numbers of sodium and potassium chlorides in aqueous solution. Journ. phys. chem. **11,** 569—573, 1907.

R. Lorenz, Die elektrolytische Dissoziation geschmolzener Salze. Chem. Ber. **40,** 4378—4380, 1907.

E. H. Archibald, Electrical conductivity of solutions of the alcohols in liquid hydrogen bromide. Journ. Amer. Chem. Soc. **29,** 665—683, 1907.

H. M. Goodwin and **R. D. Mailey,** On the density, electrical conductivity and viscosity of fused salts and their mixtures. Phys. Rev. **25,** 469 bis 489, 1907. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **11,** 211—223, 1907.

T. B. Robertson, On the dissociation of solutions of the neutral caseinates of sodium and ammonium. Journ. phys. chem. **11,** 542—552, 1907.

F. L. Shinn, On the electrical conductivity of solutions in ethyl amine. Journ. phys. chem. **11,** 537—541, 1907.

E. H. Archibald, Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen organischer Säuren in flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff. Journ. Amer. Chem. Soc. **29,** 1416—1439, 1907.

E. C. Franklin and **H. D. Gibbs,** Die elektrische Leitfähigkeit von Methylaminlösungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **29,** 1389—1396, 1907.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. E. Smith, On the normal Weston cadmium cell. Proc. Roy. Soc. **80,** 75—76, 1907.

F. A. Wolff and **C. E. Waters,** Preliminary specifications for Clark and Weston standard cells. Bull. Bur. of Standards **3**, 623—640, 1907.

W. E. Ayrton and **T. Mather** and **F. E. Smith,** A new current weigher, and a determination of the electromotive force of the normal Weston cadmium cell. Proc. Roy. Soc. **80,** 12—18, 1907.

B. E. de Lury, A transportable form of standard cell. Phys. Rev. **25,** 492–493, 1907.

G. A. Hulett, Merkurosulfat, Cadmiumsulfat und die Cadmiumzelle. Zentralbl. f. Akkum. **8**, 173—174, 1907.

R. W. Vicarey, Akkumulatoren und ihre Elektrolyten. Elektrochem. Zeitschrift **14**, 157—161, 179—184, 1907.

J. Zedner, Die Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. Einige Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn F. Foerster über „Die Vorgänge im Eisen-Nickelsuperoxydsammler". Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 752—755, 1907.

F. Foerster, Entgegnung von Herrn J. Zedner. Zeitschr. f. Elektrochem. **14,** 17—19, 1908.

G. Carrara, Elektrochemie der nicht wäßrigen Lösungen. Gazz. chim. ital. **37**, 525—561, 1907.

M. Prud'homme, Sur les demi-électrolytes. Journ. chim. phys. **5**, 497—510, 1907.

N. Puschin, Das Potential und die chemische Konstitution der Metalllegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 58—71, 1907.

H. Nutton and **H. D. Law,** Potential of hydrogen liberated from metallic surfaces. Trans. Faraday Soc. **3**, 50—68, 1907.

F. M. G. Johnson and **N. T. M. Wilsmore,** Electrode potentials in liquid ammonia. Trans. Faraday Soc. **3**, 70—78, 1907.

F. Fischer, Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **15**, 1—37, 1907.

P. Th. Muller et **H. Allemandet,** Sur une électrode à alcali. Journ. chim. phys. **5**, 533—536, 1907.

J. H. Hildebrand, Die Bestimmung von Anionen auf elektrolytischem Wege. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 447—455, 1907.

A. Löb, Eine Deutung der sogenannten Wechselstrompassivität. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 789—790, 1907.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. Einstein, Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 411—462, 1907.

A. Sommerfeld, Ein Einwand gegen die Relativtheorie der Elektrodynamik und seine Beseitigung. Phys. Zeitschr. **8**, 841—842, 1907; Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 642—643, 1907.
R. Gans, Zur Cohnschen Elektrodynamik. Ann. d. Phys. **24**, 397—400, 1907.
C. F. C. Searle, Über die Kraft, welche erforderlich ist, um eine in Bewegung befindliche elektrisierte Kugel aufzuhalten. Phys. Zeitschr. **8**, 811—820, 1907.
J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 881—884, 1907.
D. F. Comstock, The relation of mass to energy. Phil. Mag. **15**, 1—21, 1908.
A. Righi, Über die elektromagnetische Masse des Elektrons. (Bemerkungen zu der Mitteilung des Herrn Pockels.) Phys. Zeitschr. **8**, 801—802, 1907.
H. Pellat, De la variation de la masse des électrons à l'intérieur de l'atome. C. R. **145**, 673—676, 1907.
T. Levi-Civita, Sulla massa elettromagnetica. N. Cim. **14**, 271—304, 1907.
Z. Thullie, Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie. Krak. Anz. **1907**, 749—767.
G. A. Schott, The electron theory of matter and the explanation of magnetic properties. Phil. Mag. **15**, 172—198, 1908.
Lord Kelvin, Über Ätherbewegungen, hervorgerufen durch Kollision von Atomen oder Molekülen mit oder ohne Elektronen. Phys. Zeitschr. **9**, 2—6, 1908.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

E. v. Schweidler, Studien über die Anomalien im Verhalten der Dielektrika. Wien. Ber. **116**, 1019—1080, 1907. Ann. d. Phys. **24**, 711—770, 1907.
F. Ulmer, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Hölzern mittels elektrischer Schwingungen. 38 S. Diss. Berlin 1907.
L. Malclès, Sur les diélectriques liquides. C. R. **145**, 1326—1327, 1907.
A. Russell, The dielectric strength of insulating materials and the grading of cables. Electrician **60**, 160—162, 1907.
G. A. Schott, The electron theory of matter and the explanation of magnetic properties. Phil. Mag. **15**, 172—198, 1908.
Z. Thullie, Die Erscheinungen des Diamagnetismus und die Elektronentheorie. Krak. Anz. **1907**, 749—767.
R. Gans, Paramagnetismus und Diamagnetismus. Phys. Zeitschr. **9**, 10—13, 1908.
R. Gans, Kritische Betrachtungen und Ergänzungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1161—1162, 1907.
G. Benischke, Kritische Beobachtungen und Ergänzungen zur Theorie des Ferromagnetismus. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1161, 1907.
W. Voigt u. S. Kinoshita, Bestimmung absoluter Werte von Magnetisierungszahlen, insbesondere für Kristalle. Ann. d Phys. **24**, 492—514, 1907.
P. Asteroth, Der Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte

auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere Hysterese, Heuslerscher Legierungen. 53 S. Diss. Marburg 1907.

P. Weiß, L'intensité d'aimantation du fer et du nickel. C. R. **145**, 1155 bis 1157, 1907.

P. Tänzler, Das magnetische Verhalten von Luft, Argon und Helium in Beziehung zu Sauerstoff. Ann. d. Phys. **24**, 931—938, 1907.

C. G. Knott, Magnetization and resistance of nickel wire at high temperatures. II. Trans. Roy. Soc. Edinburgh **45**, 547—554, 1907.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

M. Laue, Thermodynamische Betrachtungen über Interferenzerscheinungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 606—620, 1907.

M. Laue u. F. F. Martens, Bestimmung der optischen Konstanten von von glühenden Metallen aus der Polarisation seitlich emittierten Strahlung. Phys. Zeitschr. **8**, 853—856, 1907.

M. Planck, Zur Theorie der Dispersion. Phys. Zeitschr. **8**, 906, 1907.

G. Wyrouboff, Über die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen. Bull. soc. min. **30**, 94—101, 1907.

F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. Ann. d. Phys. **24**, 305—325, 1907.

Ch. V Drysdale, On luminous efficiency and the mechanical equivalent of light. Proc. Roy. Soc. **80**, 19—25, 1907.

J. A. Anderson, Absorption and emission spectra of neodymium and erbium compounds. Astrophys. Journ. **26**, 73—94, 1907.

H. Erfle, Nachtrag zur Berechnung der Loschmidtschen Zahl aus den Konstanten der Dispersionsformel. Ann. d. Phys. **24**, 709—710, 1907.

H. Erfle, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. Ann. d. Phys. **24** 672—708, 1907.

J. Becquerel, Sur la mesure de la dispersion anomale dans les cristaux à diverses températures et sur quelques conséquences théoriques. C. R. **145**, 795—798, 1907.

J. Becquerel, Influence des variations de température sur l'absorption dans les corps solides. Radium **4**, 328—339, 1907.

J. Becquerel, Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Absorption in festen Körpern. Phys. Zeitschr. **8**, 929—942, 1907.

C. Chéneveau, Influence de la température sur les propriétés optiques des corps dissous. C. R. **145**, 1332—1334, 1907.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous. Ann. chim. phys. **12**, 142—228, 289—393, 1907.

H. Baumhauer, Über die Doppelbrechung und Dispersion bei einigen Platindoppelcyanüren. Zeitschr. f. Krist. **44**, 23—44, 1907.

A. Miethe, Über das Spektrum des Rubins. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 715—717, 1907.

G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten. II. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 380–411, 1907.

A. Byk, Die Absorption komplexer Kupferverbindungen in Violett und Ultraviolett; über farbenvertiefende Wirkungen von Schwermetallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 1–75, 1907.

W. Müllermeister, Über Absorptionsspektra des Chlorophylls und seiner Derivate. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 339–348, 1907.

H. Siedentopf, Über künstlichen Dichroismus von blauem Steinsalz. Phys. Zeitschr. **8**, 850–852, 1907. Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 621–623, 1907.

R. H. Sherry, Optical rotatory power of liquid ammonia, methylamine, and sulfur dioxide solutions. Journ. phys. chem. **11**, 559–568, 1907.

Th. St. Patterson, A. Henderson and **F. W. Fairlie,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. X. Effect of the configuration and degree of saturation of the solvent. Journ. chem. soc. **91**, 1838–1846, 1907.

A. Cotton, H. Mouton et **P. Weiß,** Sur la biréfringence magnétique des liquides organiques. C. R. **145**, 870–872, 1907.

F. Drepper, Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation. 44 S. Diss. Münster 1907.

J. Becquerel, Sur la dispersion rotatoire magnétique des cristaux aux environs des bandes d'absorption. C. R. **145**, 916–918, 1907.

J. Becquerel, Sur l'emploi des très basses températures pour l'analyse spectrale et pour l'étude des phénomènes magnéto-optiques dans les solutions. C. R. **145**, 1150–1153, 1907.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Kauffmann, Fluoreszenz und chemische Konstitution. Chem. Ber. **40**, 4547–4555, 1907.

H. Ley u. **H. Gorke,** Über einen Apparat zur vergleichenden Beobachtung von Fluoreszenzerscheinungen. Chem. Ber. **40**, 4473–4476, 1907.

A. Miethe, Über das Spektrum des Rubins. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 715–717, 1907.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. VIII. The influence of the red and infrared rays upon the photoluminescence of sidot blende. Phys. Rev. **25**, 362–381, 1907.

G. Urbain, La phosphorescence des corps inorganiques. Rev. Scient. **8**, 769–775, 801–804, 1907.

G. Urbain, Sur la nature de quelques éléments et méta-éléments phosphorescents de Sir W. Crookes. C. R. **145**, 1335–1337, 1907.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Über die Fluoreszenzfarben des Glases unter der Wirkung von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 593–597, 1907.

J. de Kowalski, Sur la phosphorescence à basse température. C. R. **145**, 1270–1272, 1907.

E. Goldstein, Über das Auftreten roten Phosphoreszenzlichts von Geißlerschen Röhren. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 598–605, 1907.

H. Konen, Notiz über die Fluoreszenzfarben des Glases unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 774, 1907.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

V. Carlheim-Gyllensköld, Sur l'origine des spectres de bandes. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. **47**, 62 S. 1907.

J. Stark, Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **8**, 913—919, 1907.

G. F. Hull, On the Doppler effect in the spectrum of hydrogen and of mercury. Comments on Mr. Stark's article. Astrophys. Journ. **26**, 117—119, 1907.

C. Fredenhagen, Die Emissionsursache der Hauptserielinien der Alkalimetalle und der Doppler-Effekt an den Kanal- und Anodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **8**, 927—929, 1907.

F. Paschen, Über reine Temperaturstrahlung. (Bemerkung zu der Notiz des Herrn Fredenhagen.) Phys. Zeitschr. **8**, 907, 1907.

V. W. Ekman, Über die Bedeutung der Resonanz in der Theorie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. **24**, 579—596, 1907.

O. W. Richardson, A theory of the displacement of spectral lines produced by pressure. Phil. Mag. **14**, 557—578, 1907.

L. Natanson, Beitrag zur elektromagnetischen Extinktion und Dispersion in gasförmigen Stoffen. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 321—355, 1907.

C. Runge, Über die Spektren der Alkalien. Phys. Zeitschr. **9**, 1—2, 1908.

Li Fo Ki, Spektroskopische Untersuchungen über P. Lenards Theorie der Spektren der Alkalimetalle. 35 S. Diss. Bonn 1907.

H. Kayser, Die Konstanz der Wellenlängen von Spektrallinien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 304—308, 1907.

H. Kayser, On the constancy of wave-length of spectral lines. Astrophys. Journ. **26**, 191—194, 1907.

P. Eversheim, Determination of wave-lengths of light for the establishment of a standard system. Astrophys. Journ. **26**, 172—190, 1907.

N. A. Kent and **A. H. Avery,** Difference in wave-lengths of titanium $\lambda\lambda$ 3900 and 3913 in arc and spark. Proc. Amer. Acad. **43**, 351—361, 1907.

E. Castelli, Gradual modification of the first linear spectra of emission of mercury. Preliminary note. Phil. Mag. **14**, 784—785, 1907.

C. Féry, Sur la température des gaz dans les tubes à vide. Journ. de phys. **6**, 979—982, 1907.

W. H. Julius, La distribution variable de la lumière dans les bandes de dispersion et sa signification pour la spectroscopie et l'astrophysique. Arch. Néerl. **12**, 459—481, 1907.

F. Schön, Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 349—371, 397—436, 1907.

A. Dufour, Influence de la pression sur les spectres d'absorption des vapeurs. C. R. **145**, 757—758, 1907.

F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen

Grund der Alkalimetallspektren, über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. Ann. d. Phys. **24**, 305—325, 1907.

A. Pflüger, Über Absorption in lumineszierenden Gasen. Ann. d. Phys. **24**, 515—526, 1907.

W. Gallenkamp, Über Banden im Metallbogenspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 285—299, 1907.

H. Konen, Band spectrum of vanadium. Astrophys. Journ. **26**, 120—122, 1907.

E. Real, Das Bandenspektrum des Schwefels. 29 S. Diss. Bonn 1906.

G. Gehlhoff, Über Kathodengefälle und Spektren einiger zusammengesetzter Gase. 34 S. Diss. Berlin 1907.

H. Auerbach, Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur. 47 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1907.

G. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur les spectres de flamme obtenus par voie électrique. C. R. **145**, 1266—1268, 1907.

J. Clodius, Die Wellenlängen des Elementes Chrom im elektrischen Flammenbogen. 34 S. Diss. Bonn 1906.

W. Voigt, Betrachtungen über die komplizierten Formen des Zeeman-Effekts. Ann. d. Phys. **24**, 193—224, 1907.

A. Stettenheimer, Eine absolute Messung des Zeeman-Phänomens. Ann. d. Phys. **24**, 384—396, 1907.

P. Zeeman, The intensities of the components of spectral lines divided by magnetism. Proc. Amsterdam **10**, 289—292, 1907.

P. Zeeman, Magnetic resolution of spectral lines and magnetic force. Proc. Amsterdam **10**, 351—359, 1907.

L. Geiger, Über die Begleiterscheinungen des inversen longitudinalen Zeeman-Effekts. Ann. d. Phys. **24**, 597—600, 1907.

18. Röntgenstrahlen.

J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 881—884, 1907.

Ch. G. Barkla, The nature of X-rays. Nat. **76**, 661—662, 1907.

J. A. Crowther, Secondary Röntgen radiation from gases and vapors. Phil. Mag. **14**, 653—675, 1907.

R. T. Beatty, Secondary Röntgen radiation in air. Phil. Mag. **14**, 604 bis 614, 1907.

E. Angerer, Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **24**, 370—380, 1907.

H. Haga, Sur la polarisation des rayons de Röntgen et des rayons secondaires. Arch. Néerl. **12**, 482—487, 1907.

H. Haga, Sur un cas remarquable d'absorption sélective des rayons Röntgen. Arch. Néerl. **12**, 488—489, 1907.

B. Walter, Über die Vorgänge in der Röntgenröhre. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **11**, 7 S., 1907.

B. Walter, Über die Strahlungsregionen der Röntgenröhren und die Absorption ihrer Strahlung in ihrer Glaswand. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **11**, 10 S., 1907.

H. Guilleminot, Nouveau quantitomètre pour rayons *X*. C. R. **145**, 711 bis 713, 1907.

F. Bordas, Action des rayons Röntgen sur les corindons. C. R. **145**, 874 bis 875, 1907.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Nernst, Die Entwicklung der allgemeinen und physikalischen Chemie. Chem. Ber. **40**, 4617—4626, 1907.

H. Landolt, Die Entwicklung der anorganischen Chemie. Chem. Ber. **40**, 4627—4637, 1907.

Ph. A. Guye, Über das Atomgewicht des Tellurs. Chem. Ber. **40**, 4730 bis 4738, 1907.

H. Becquerel, Betrachtungen über eine moderne Theorie der Materie. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 361—369, 1907.

J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität. Phys. Zeitschr. **8**, 881—884, 1907.

Th. W. Richards, Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodische Beziehung. Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 376—380, 1907.

Th. W. Richards (unter Mitarbeit von W. N. Stull, F. N. Brink u. F. Bonnet jr.), Die Zusammendrückbarkeit der Elemente und ihre periodischen Beziehungen. I. Th. W. Richards, W. N. Stull u. F. Bonnet jr., Die Zusammendrückbarkeit von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 77—99, 1907. II. Th. W. Richards, W. N. Stull u. F. N. Brink, Die Zusammendrückbarkeit von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Selen. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 100—113, 1907. III. Th. W. Richards u. F. N. Brink, Die lineare Kompressibilität von Kupfer und Eisen und die kubische Kompressibilität von Quecksilber Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 171—182, 1907. IV. Th. W. Richards u. W. N. Stull, Die Kompressibilität der wichtigeren festen Elemente und ihre periodischen Beziehungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 183—199, 1907.

Delauney, Essai sur certaines relations entre les poids atomiques des corps simples. C. R. **145**, 1279—1280, 1907.

A. C. and **A. E. Jessup,** The evolution and devolution of the elements. Phil. Mag. **15**, 21—55, 1908.

T. H. Laby, Landolt's experiments on change of weight in chemical transformation. Chem. News **97**, 1—3, 1908.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain, Bericht der Atomgewichtskommission für 1908. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 1—2, 1908.

G. P. Baxter and **J. H. Wilson**, A revision of the atomic weight of lead. Preliminary paper. The analysis of lead chloride. Proc. Amer. Acad. **18**, 363—373, 1907.

H. B. Baker and **B. Hutcheon**, The atomic weight of tellurium. Journ. Chem. Soc. **91**, 1849—1861, 1907.

G. Urbain, Un nouvel élément: le lutecium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Maurignac. C. R. **145**, 759—762, 1907.

H. E. Watson, Recalculation of atomic weights. Nat. **77**, 7—8, 1907.

E. Br. R. Prideaux, The atomic volumes of phosphorus. Journ. Chem. Soc. **91**, 1711—1715, 1907.

A. E. Dunstan, **F. B. Th. Thole** and **J. S. Hunt**, The relation between viscosity and chemical constitution. I. The viscosity of pyridine solutions. Journ. Chem. Soc. **91**, 1728—1736, 1907.

N. Puschin, Das Potential und die chemische Konstitution der Metalllegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 1—45, 1907.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

W. Neumann, Qualitativer Nachweis kleiner Zinkmengen auf elektrochemischem Wege. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 751—752, 1907.

J. W. Turrentine, Action of ammonium persulphate on metals. Journ. phys. chem. **11**, 623—631, 1907.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

E. Briner et **E. Durand**, Formation de l'ozone par l'action de l'effluve à basse température. C. R. **145**, 1272—1275, 1907.

Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Ozonerzeugung. Elektrochem. Zeitschr. **14**, 50—54, 74—76, 95—100, 1907.

F. Haber u. **A. A. König**, Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 725—743, 1907.

J. Moscicki, Gewinnung von Salpetersäure aus Luft bei deren Behandlung mittels elektrischer Flamme. Elektrot. Zeitschr. **28**, 1003—1005, 1032 bis 1035, 1055—1058, 1907.

Brion, Experimentelle Untersuchungen über den Hochspannungs-Lichtbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 761—786, 1907.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Warburg, Einige Bemerkungen über photochemische Wirkung. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 753—757, 1907.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. II. Photochemisch sensi-

bilisierte Gasreaktionen und eine Theorie der katalytischen Lichtwirkung. Ann. d. Phys. **24**, 243—266, 1907.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Wirkungen des Lichtes. Gazz. chim. ital. **37**, 417—422, 1907.

J. Billitzer, Photochemische Versuche mit Chlorwasser. Eders Jahrb. **21**, 82—83, 1907.

P. Lasareff, Über das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum. Ann. d. Phys. **24**, 661—671, 1907,

H. Thiele, Einige Reaktionen im ultravioletten Lichte. Chem. Ber. **40**, 4914—4916, 1907.

Lüppo-Cramer, Zur Photochemie des Cyansilbers. Eders Jahrb. **21**, 123 bis 124, 1907.

A. Becker u. **A. Werner**, Das photographische Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine bei Erregung mit Licht verschiedener Wellenlänge. Zeitschr. f. wiss. Phot. **5**, 382—391, 1907.

K. Schaum u. **E. Schloemann**, Über die Farben ungetonter photographischer Schichten. Zeitschr. f. wiss. Phot. 5, 109—126, 1907.

W. Scheffer, Über mikroskopische Untersuchungen der Schicht photographischer Platten. Phys. Zeitschr. **8**, 849, 1907.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. A. Blanc, Alcuni problemi attuali della radioattività. N. Cim. **14**, 305 bis 322, 1907.

N. R. Campbell, The nomenclature of radioactivity. Nat. **76**, 638, 1907.

E. Meyer u. **E. Regener**, Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 1—13, 1908.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

R. D. Kleeman, On the secondary cathode rays emitted by substances when exposed to the γ-rays. Phil. Mag. **14**, 618—644, 1907.

W. H. Bragg, Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Bemerkung zu der Arbeit von Frl. L. Meitner. Phys. Zeitschr. **8**, 886—887, 1907.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

W. Ramsay, Revue sur la dégradation des éléments. Journ. chim. phys. **5**, 647—652, 1907.

A. Battelli, **A. Occhialini** et **S. Chella**, Recherches sur la radioactivité. Journ. de phys. **6**, 899—907, 1907.

E. Rutherford, Origin of radium. Nat. **76**, 661, 1907.

E. Rutherford, The production and origin of radium. Phil. Mag. **14**, 733 bis 749, 1907.

O. Hahn, Über die Muttersubstanz des Radiums. Chem. Ber. **40**, 4415—4420, 1907.

O. Hahn, The origin of radium. Nat. **77**, 30—31, 1907.

G. Rümelin, Über die Periode der Radium-Emanation. Phys. Zeitschr. **8**, 803—805, 1907.

M. Levin, Notiz über den Radiumgehalt von Uranpräparaten. Phys. Zeitschr. **8**, 802—803, 1907.

E. Sarasin et **Th. Tommasina** (avec la collaboration de F. J. Micheli), Sur le dédoublement de la courbe de désactivation de radioactivité induite. Arch. sc. phys. et nat. **24**, 437—462, 1907.

M. Kofler, Bestimmung des Absorptionskoeffizienten von Radiumemanation in Lösungen und Gemischen. Phys. Zeitschr. **9**, 6—8, 1908.

L. Kolowrat, Sur le dégagement de l'émanation par les sels de radium à diverses températures. Radium **4**, 317—322, 1907.

E. Wedekind, Notiz über die Demonstration der Radiumemanation und die Radioaktivität des Uranylmolybdats. Chem.-Ztg. **31**, 1108—1109, 1907.

Gleditsch, Sur le lithium contenu dans les minéraux radioactifs. C. R. **145**, 1148, 1907.

H. N. Mc Coy, The occurence of copper and lithium in radium-bearing minerals. Nat. **77**, 79—80, 1907.

B. B. Boltwood, Mitteilung über ein neues radioaktives Element. Phys. Zeitschr. **8**, 884—886, 1907.

R. J. Strutt, Note on the association of helium and thorium in minerals. Proc. Roy. Soc. **80**, 56—57, 1907.

J. C. Mc Lennan, On the radioactivity of lead and other metals. Phil. Mag. **14**, 760—779, 1907.

A. v. Bartal, Über Lanciens radioaktive Molybdänverbindung. Chem.-Ztg. **31**, 1156—1157, 1907.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

S. Curie, Sur la condensation de la vapeur d'eau en présence de l'émanation du radium. C. R. **145**, 1145—1147, 1907.

F. C. Brown and **J. Stebbins,** The effect of radium on the resistance of the selenium cell. Phys. Rev. **25**, 505—506, 1907.

F. Bordas, Action du bromure de radium sur les pierres précieuses de la la famille aluminides. C. R. **145**, 800—801. 1907.

D. Berthelot, Sur la coloration de certaines pierres précieuses sous les influences radioactives. C. R. **145**, 818—820, 1907.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Lewin, Notiz über den Radiumgehalt von Uranpräparaten. Phys. Zeitschr. **8**, 802—803, 1907.

A. S. Eve, On the amount of radium emanation in the atmosphere near the earth's surface. Phil. Mag. **14**, 724—733, 1907.

K. Kurz, Die Beeinflussung der Ergebnisse luftelektrischer Messungen durch die festen radioaktiven Stoffe der Atmosphäre. Ann. d. Phys. **24**, 890 bis 930, 1907.

Cady and **Mc Farland,** Helium in natural gas. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1523, 1907.

F. Jentzsch, Die Radioaktivität der Kissinger Heilquellen. Phys. Zeitschr. **8**, 887—890, 1907.

P. Rossi, Sulla radioattività della cotumite vesuviana. Linc. Rend. **16**, 630—638, 1907.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

5. Band. Jahr 1908. Heft 2.



Originalabhandlungen.

Das Gesetz der Umwandlungsstufen und die Radioaktivität.

Von **G. C. Schmidt.**

Im Jahre 1836 beschrieb Frankenheim[1]) eine Reihe von Erscheinungen, die mit dem Satz in Widerspruch stehen, daß ein neugebildeter oder aus einer Lösung sich ausscheidender Körper fest oder flüssig auftritt, je nachdem die Temperatur unterhalb oder oberhalb des Schmelzpunktes liegt. „Wenn man eine Auflösung von Phosphor in Äther auf einer Glasplatte oder einer Wasserschicht bei gewöhnlicher Temperatur abdampfen läßt, so bleibt der Phosphor ungeachtet der großen, durch die Verdampfung des Äthers bewirkten Abkühlung in Tropfen zurück.“ Auch bei einer etwas höheren Temperatur, die aber noch weit unter dem Schmelzpunkt liegt, scheidet sich der Schwefel aus seiner Lösung beim Abkühlen oder Abdampfen in großen Tropfen aus, die sich bei jeder Temperatur halten, solange sie nicht mit festem Schwefel oder anderen die Kristallisation bedingenden Körpern in Berührung kommen. Frankenheim fährt fort: „Der flüssige Aggregatzustand greift daher weit in den festen hinein. Während dieser die Temperatur des Schmelzpunktes nie überschreiten kann, bleibt der Körper nicht nur in niedriger Temperatur flüssig, sondern er wird es auch, wenn er durch Abkühlung des Dampfes oder einer Auflösung oder durch chemisch wirksame Mittel ausgeschieden wird.“

Ein viertel Jahrhundert später[2]) nahm Frankenheim diese Beobachtungen wieder auf und erweiterte sie durch eine Anzahl weiterer Fälle. Unter anderen beschreibt er die Tatsache, daß Salze häufig

---

1) Pogg. Ann. **39**, 380, 1836, siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II², S. 445. Leipzig, W. Engelmann. 1896—1902.

2) Pogg. Ann. **111**, 1, 1860.

flüssig aus ihren Lösungen ausfällen, wenn sie durch Alkohol oder ähnliches gefällt werden. Man beobachtet dieses sehr deutlich an einem Tropfen gesättigter Lösung von schwefelsaurer Tonerde in Wasser, die durch Alkohol stark getrübt wird. Diese Trübung rührt von unzähligen Tröpfchen her, die nach einiger Zeit niederfallen und sich in reguläre Oktaeder verwandeln. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Natron, Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak und andere leichtlösliche Salze.

Ähnliche Beobachtungen wurden später von einer Reihe von Forschern gemacht. So wies Cloëz[1]) darauf hin, daß der Schwefel sich zuerst immer in der unbeständigen, amorphen Form abscheidet; diese unterliege je nach dem Umständen einer weiteren Umwandlung, die bei der beständigsten Form, dem kristallinischen Schwefel, ihr Ende findet. Ebenso scheidet sich, wie zuerst Zir[2]) und später Löwel[3]) fanden, das Glaubersalz zuerst in der unbeständigen Form aus; eine Lösung von Quecksilberjodid in Methylalkohol läßt auf Zusatz von Wasser die gelbe Form fallen, selbst bei Gegenwart der Kristalle, obwohl sie unter den vorhandenen Zuständen unbeständig ist. Bancroft[4]), der diese Beobachtung zuerst gemacht hat, schließt hieraus und aus anderen Tatsachen, daß man die Verallgemeinerung machen könne, daß bei plötzlicher Fällung die weniger beständige Form die zuerst erscheinende ist.

Diese Beobachtungen hat W. Ostwald[5]) durch eine große Reihe anderer ergänzt und er hat die Gesamtheit der bisherigen Erfahrungen in den allgemeinen Satz zusammengefaßt: Beim Verlassen irgendeines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren wird nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende d. h. der vorübergehend oder dauernd beständige, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann. Diesen Satz nennt er das Gesetz der Umwandlungsstufen. Es besagt demnach, daß beim freiwilligen, d. h. infolge Eintritts in das labile Gebiet erfolgenden Verlassen eines Zustandes nicht die Form mit der kleinsten freien Energie

1) C. R. **46**, 485, 1858.
2) Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. **15**, 160, 1815.
3) Ann. chim. phys. (3) **29**, 62, 1850.
4) Journ. Phys. Chem. **1**, 142, 1896.
5) Ztschr. physikal. Ch. **22**, 306, 1897, siehe auch Lehrbuch d. allgem. Chemie, l. c.

erreicht wird, sondern die Form, welche unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreicht werden kann, oder die Form mit der nächst größten freien Energie.

Was den Beweis des Satzes anbetrifft, so verweise ich auf die Originalabhandlung von W. Ostwald oder den betreffenden Abschnitt in seinem Lehrbuch.[1]) Nur einige Beispiele mögen als Erläuterung des Gesetzes gegeben werden. So geht Phosphordampf nicht unmittelbar in den beständigen roten Phosphor über, sondern erst in flüssigen und dann in festen gelben; die Dämpfe der Cyanürsäure geben beim Verdichten die unbeständige Cyansäure, die des Paracyans das flüssige Cyan, statt der bei gleicher Temperatur beständigeren Formen Cyamelid und Paracyan.

Ostwald führt auch eine große Reihe von Reaktionen an, die beweisen, daß das Gesetz auch für chemische Vorgänge allerart, ob sie heterogen oder homogen seien, anwendbar ist. Beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entsteht zunächst die unbeständigste aller möglichen Verbindungen, Kaliumhypochlorit, neben Chlorkalium, und diese wandelt sich langsam in Kaliumchlorat neben Chlorkalium um, während die noch beständigeren Kaliumperchlorat und schließlich Chlorkalium und freier Sauerstoff in Lösung sich nicht ohne die Mitwirkung eines Katalysators bilden. Ebenso geht Kaliumchlorat beim Schmelzen nicht in das beständigste Gebilde Kaliumchlorid plus Sauerstoff über, sondern bildet zunächst Perchlorat.

In der organischen Chemie sind solche Vorgänge ebenfalls sehr häufig. Vor allem beruht die ganze Existenz der tierischen und pflanzlichen Organismen auf diesem Gesetz. „Alle die verwickelt zusammengesetzten Verbindungen, an deren chemische Umsetzungen die Lebenstätigkeit geknüpft ist, sind solche weniger beständige Zwischenstufen der chemischen Wechselwirkung, die zuletzt auf die Bildung der beständigsten möglichen Stoffe: Kohlendioxyd und Wasser hinausgeht. Wäre das Gesetz der Umwandlungsstufen nicht gültig, so wäre ein organisches Leben in der uns bekannten Form überhaupt nicht möglich.“[2])

Wie eine große Reihe von anderen Gesetzen der physikalischen Chemie, so ist auch dies Gesetz der Umwandlungsstufen für die Umwandlung radioaktiver Stoffe gültig.

Nach der Desintegrationstheorie von Rutherford und Soddy[3])

1) l. c., S. 445—448.

2) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Ch., S. 448.

3) Vergl. Rutherford, Radioaktive Umwandlungen. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1907. S. 69.

wird in jeder Sekunde ein kleiner Bruchteil der Thoriumatome instabil und zerfällt unter Aussendung einer α-Partikel. Der Rest des Atoms bildet das Atom einer neuen Substanz, des Thorium-X. Dieses ist weit weniger stabil als das Thorium selbst und zerfällt unter Aussendung einer α-Partikel so schnell, daß es in vier Tagen zur Hälfte umgewandelt ist. Thorium-X bildet die Emanation, die sich ihrerseits in den aktiven Niederschlag umwandelt, der aus zwei nacheinander entstehenden Produkten, dem Thorium-A und dem Thorium-B, besteht. Wir haben also die folgenden Umwandlungsstufen:

Thorium ⟶ Radiothor ⟶ Thor-X ⟶ Emanation ⟶
Thor-A ⟶ Thor-B ⟶ Thor-C.

Ähnlich sind die Umwandlungsprodukte des Radiums:

Radium ⟶ Emanation ⟶ Radium-A ⟶ Radium-B ⟶
Radium-C ⟶ Radium-D ⟶ Radium-E ⟶ Radium-F.

Man erkennt deutlich, daß diese Umwandlung nur möglich ist, weil das Ostwaldsche Gesetz der Umwandlungsstufen gilt. Es wird beim Übergang des Thors bez. Radiums in einen stabileren Zustand, nicht der unter den Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende, welcher von den augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust an freier Energie erreicht werden kann. Beispielsweise spaltet das Thorium nicht gleichzeitig 5 α-Partikelchen ab und verwandelt sich in Thorium-C, sondern nacheinander entweicht ein α-Partikelchen und dabei bilden sich die erwähnten Zwischenprodukte.

Daß die beim fortschreitenden Zerfall sich bildenden Umwandlungsprodukte weniger freie Energie besitzen als die Ausgangssubstanzen, geht aus den Versuchen von v. Lerch hervor. Aus diesen hat bereits Lucas[1]) den Schluß gezogen, daß beim Zerfall radioaktiver Stoffe fortschreitend elektrochemisch edlere Umwandlungsprodukte gebildet werden, d. h. die freie Energie nimmt beim Zerfall fortschreitend ab.

Dasselbe geht auch aus den Versuchen von Curie und Danne[2]) über RaB und RaC hervor, die von H. W. Schmidt[3]) und Bronson[4]) richtig dahin gedeutet worden sind, daß RaB leichter verdampft als RaC. Sie verhalten sich somit wie Phosphor, Schwefel usw., bei denen ebenfalls die unbeständige Form, d. h. die mit der größten freien Energie bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt und siedet.

1) Physikal. Ztschr. **7**, 340, 1906.
2) C. R. **138**, 748, 1904.
3) Physikal. Ztschr. **6**, 897, 1905.
4) Phil. Mag. **11**, 143, 1906.

Von verschiedener Seite ist darauf hingewiesen worden, daß, wenn auch der Einfachheit wegen man annehmen könne, daß beim fortschreitenden Zerfall jedesmal ein einziges α-Teilchen und nicht mehrere abgeschleudert würden, doch kein Grund zugunsten dieser Hypothese spreche. So schreibt z. B. Herr Ewers in diesem Jahrbuch **4**, 98, 1907: „Während bei den ersteren Untersuchungen noch mitunter angegeben wurde, daß bei einem Radioelement ein oder mehrere α-Teilchen ausgesandt werden, ist man in letzter Zeit stillschweigend übereingekommen, immer von der Aussendung von nur einem einzigen α-Teilchen zu sprechen, ohne auch nur einen einzigen, nur etwas wahrscheinlichen Grund hierfür angeben zu können. Von vornherein ist es aber höchstunwahrscheinlich, daß immer nur ein einziges α-Teilchen und bei den betreffenden Elementen auch nur immer ein β-Teilchen ausgesandt wird. Es basieren nun die sämtlichen Rechnungen über die Lebensdauer des *Ra* usw. auf dieser Anzahl ausgesandter α-Teilchen, und es ist nicht zu leugnen, daß das System, welches man auf diese Weise ausgebildet hat, verhältnismäßig einfach ist. Führt man aber andere Annahmen ein, wenn sie den Versuchen nur nicht widersprechen, so erhält man sofort auch andere Folgerungen, wie z. B. die Lebensdauer der Radioelemente sofort eine ganz andere wird."

Das Gesetz der Umwandlungsstufen liefert uns den Beweis dafür, daß immer nur ein einziges α-Teilchen ausgesandt wird. Die Versuche haben ergeben, daß z. B. *RaC* sich bildet aus *RaB* unter Abscheidung von α-Teilchen; wieviele der letzteren hierbei abgeschleudert werden, hat das Experiment bisher nicht entscheiden können. Da aber nach dem Gesetz der Umwandlungsstufen stets der Zustand aufgesucht wird, welcher sich von den vorgehenden unter möglichst geringem Verlust an freier Energie erreichen läßt, so sind wir gezwungen anzunehmen, daß beim Zerfall radioaktiver Elemente immer nur ein einziges α-Teilchen und nicht mehrere abgespalten werden.

Königsberg i. Pr., März 1908.

(Eingegangen 27. März 1908.)

Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen.

Von G. Costanzo und C. Negro.

Bei Untersuchung der Radioaktivitätserscheinungen, welche die atmosphärischen Niederschläge zeigen, konnten wir feststellen, daß, in welcher Weise auch immer der Niederschlag erfolgen mag, immer Ionisationserscheinungen auftreten, und daß ferner diese Erscheinungen sich am deutlichsten zeigen, wenn der Niederschlag von gewitterartigen Erscheinungen begleitet ist.[1])

Andererseits weiß man aus Versuchen von C. T. R. Wilson[2]), daß die Ionen, sowohl die positiven wie die negativen, besonders aber die negativen, als Kondensationszentren dienen; auch weiß man, daß wenn atmosphärischer Staub oder Nebel von ionisierter Luft umgeben ist, jedes Staubkörnchen sowie jedes Nebeltröpfchen zahlreiche Ionen adsorbiert, und zwar vorzugsweise negative Ionen; diese bleiben dann an die Oberfläche des Teilchens gefesselt, von dem sie adsorbiert worden sind.[3]) Wenn sich dann der Nebel in Wasser oder Schnee verwandelt und als Regen oder Schnee zur Erde fällt, so werden die Ionen, die sich an der Oberfläche jedes Teilchens gebunden und über diese verstreut finden, im Fallen mitgeführt und zum Teil an den Erdboden abgegeben werden, zum Teil an dem Niederschlag haften bleiben. Mit Hilfe einer mechanischen Einwirkung wird es möglich sein, die in der geschilderten Weise an den Niederschlag gebundenen Ionen in Freiheit zu setzen; dann wird die Luft, in welche sie diffundieren, ionisiert werden und die Zerstreuung in einem Elektroskop fördern, an welches man sie herankommen läßt.

Weiterhin haben Versuche, die erstmalig von Elster und Geitel[4]) ausgeführt worden sind, den Beweis dafür erbracht, daß die Luft in Kellern und Höhlen viel stärker ionisiert ist als die freie Außenluft. Diese Ionisierung rührt von der Emanation aus den radioaktiven Stoffen her, die sich, wenn auch in äußerst kleinen Mengen, in der Erdrinde

---

1) Phys. Zeitschr. **7**, 350, 1906; Atti della R. Acc. dei Lincei **54** [4] 18. März 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 921, 1906; Atti della R. Acc. dei Lincei **60** [1], 16 Dez. 1906.

2) Phil. Trans. **189**, 265, 1897; Proc. Roy. Soc. **65**, 289, 1899.

3) Vergl. den zusammenfassenden Bericht von H. Ebert in diesem Jahrbuch **3**, 61, 1906.

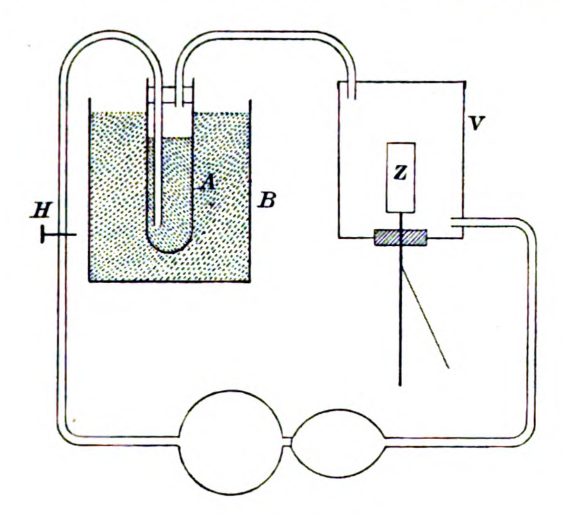
4) Phys. Zeitschr. **3**, 574, 1902.

finden. Daraus folgt, daß sich die Ionisation viel stärker in solcher Luft zeigen muß, welche die mehr oder minder weiten Hohlräume im Boden erfüllt, und die beim bebaubaren Erdreich 50 und 70 v. H. des Gesamtvolumens erreicht. Dies vorausgesetzt, wird die Emanation des Bodens, wie sie Ionen in der Luft erzeugt, welche die Poren des Erdreiches erfüllt, solche auch in den Luftbläschen erzeugen müssen, welche sich zwischen dem mit dem Erdboden in Berührung stehenden gefallenen Schnee finden. Wenn wir demnach diese Luft austreiben, so werden wir das Vorhandensein von Ionen feststellen müssen.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend hatten wir beschlossen, im Laufe des Winters 1907—1908 Versuche anzustellen. Aber der Winter war außergewöhnlich mild und trocken, so daß es uns nicht möglich war, Beobachtungen in großem Maßstabe zu machen und wir uns auf die in dieser Mitteilung aufgeführten beschränken mußten.

In diesem Winter fiel in Bologna nur zweimal Schnee, das erste Mal am 11. Januar in so geringer Menge, daß wir ihn nicht der Beobachtung unterziehen konnten, das zweite Mal in der Nacht vom 1. zum 2. Februar und am 2. Februar früh; dieser Schneefall erreichte eine Höhe von einigen Zentimetern. Bei diesem zweiten Schneefall nun machten wir die Bestimmungen, von denen hier die Rede sein soll.

Die Versuchsanordnung wird aus der Figur ersichtlich. Ein Probierglas *A* von 50 cm³ Inhalt dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Schnees und taucht in ein gleichfalls mit Schnee gefülltes Glasgefäß *B*, welches den Schnee im Probierglase gegen Wärme-



zerstreuung schützen soll. Das Probierglas ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren hindurchgeführt sind. Die eine von diesen reicht bis auf den Boden des Probierglases und ist in den Schlauch eines Gummigebläses eingesetzt, welches einen ununterbrochenen, durch den Hahn H geregelten Luftstrom in das Probierglas sendet. Die andere Glasröhre endet gleich unterhalb des Stopfens und steht mit einem luftdicht verschlossenen zylindrischen Metallgefäß V in Verbindung, welches den Zerstreuungskörper Z eines Aluminiumblattelektroskops enthält. Dieses Gefäß wiederum steht mit dem anderen Schlauch des Gebläses in Verbindung, wie aus der Figur ersichtlich ist. Während das Gebläse arbeitet, zirkuliert somit die Luft fortwährend und geht nacheinander durch den Schnee, durch das Untersuchungsgefäß und durch das Gebläse. Die Ablesungen am Elektroskop wurden mittels eines Mikroskops mit Okularmikrometer gemacht.

Wir brachten in das Probierglas A 25 Gramm Schnee, die wir von der Oberfläche des Erdbodens entnommen hatten, stellten alles in der geschilderten Weise ein und ließen das Gebläse 5 Minuten lang arbeiten. Darnach lasen wir den Ladungsverlust des Elektroskops während dieses Zeitraumes ab. Wir halten es für zweckmäßig, zu erwähnen, daß aus Versuchen, die wir mit einer ähnlichen Anordnung an Wasser statt an Schnee angestellt haben, hervorging, daß das Einschalten eines U-Rohres mit Kali oder Kalilauge in den Luftstrom zwecks Trocknung der Luft, ehe sie an den Zerstreuungskörper gelangt, merklich ohne Wirkung war, und daß wir deshalb bei den vorliegenden Beobachtungen diese Vorsichtsmaßregel fortgelassen haben.

Am 2. Februar 1908 bestimmten wir mit negativ geladenem Elektroskop die normale Zerstreuung des Apparates in 5 Minuten und erhielten im Mittel einen Verlust von 0,2 Volt. Wir führten dann das Probierglas mit dem Schnee in den Weg des Luftstromes ein und setzten das Gebläse in Gang. Wir erhielten jetzt einen Verlust von 3,5 Volt in 5 Minuten. Wir überließen dann während weiterer fünf Minuten den Apparat sich selbst und beobachteten keinen merklichen Ladungsverlust.

Etwa 16 Stunden nach dieser ersten Beobachtung, am 3. Februar früh, war der Schnee im Probierglas und zum größeren Teile auch der im äußeren Gefäße geschmolzen. Wir pumpten nun wieder, wie gewöhnlich 5 Minuten lang, Luft durch das Schmelzwasser des Schnees hindurch und erhielten einen Verlust von 0,5 Volt, während die zuvor gemessene normale Zerstreuung in 5 Minuten merklich null war.

Am folgenden Tage, 4. Februar, machten wir einen Versuch mit demselben Schmelzwasser und erhielten genau dieselben Ergebnisse wie tags zuvor, nämlich eine Zerstreuung von 0,5 Volt gegenüber einer unmerklichen spontanen Zerstreuung in 5 Minuten.

Wir sammelten nun vom Erdboden 25 Gramm Schnee von dem Schneefall am 2. Februar und verfuhren darnach ganz genau so wie am 2. Die normale Zerstreuung des Apparates betrug 0,1 Volt in je 5 Minuten. Als wir den Luftstrom durch den Schnee gehen ließen, stieg die Zerstreuung auf 3,5 Volt, während darnach, als der Apparat sich selbst überlassen wurde, die spontane Zerstreuung in 5 Minuten merklich null wurde. Wie man sieht, stimmen diese letzten Beobachtungen fast vollständig mit denen vom 2. Februar überein.

Die Zerstreuung, die hervorgerufen wird, wenn man das Gebläse arbeiten läßt, kann sicherlich nicht darauf zurückgeführt werden, daß eine größere Luftmenge bei der Zirkulation mit dem Zerstreuungskörper im Versuchsgefäß in Berührung gebracht wird. Wenn das nämlich der Fall gewesen wäre, so hätten wir eine gleich starke Zerstreuung erhalten müssen, als wir die Luft in derselben Weise durch das Wasser anstatt durch den Schnee zirkulieren ließen (bei den Versuchen vom 3. und 4. Februar).

In Ergänzung dieser kurzen Mitteilung scheint es uns zweckmäßig, die Beobachtungen der atmosphärischen Zerstreuung in freier Luft am 1. und 2. Februar folgen zu lassen, als an den Tagen, an denen der oben erwähnte Schneefall erfolgt war. Der dabei verwendete Meßapparat war der von Elster und Geitel. Wir bezeichnen, wie üblich, mit a_- und a_+ die Werte des negativen bzw. des positiven Zerstreuungskoeffizienten, mit q den Wert des Verhältnisses $\frac{a_-}{a_+}$.

Tageszeit	1. Februar			2. Februar		
	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q
8h a. m.	0,65	0,44	1,47	0,80	0,66	1,21
10h „ „	0,26	0,27	0,96	0,16	0,34	0,47
12h m.	0,33	0,22	1,50	0,49	0,50	0,98
2h p. m.	0,56	0,61	0,92	0,42	0,37	1,13
4h „ „	0,68	0,93	0,73	0,39	0,69	0,56
6h „ „	0,44	0,49	0,88	0,68	0,76	0,89
8h „ „	0,36	0,53	0,67	1,05	1,32	0,79

Wie man sieht, sind die Werte a_- und a_+ klein, ein Zeichen dafür, daß in der Atmosphäre eine verhältnismäßig sehr geringe Zahl

positiver wie negativer freier Ionen vorhanden war, was sich leicht durch die Annahme erklärt, daß eine große Anzahl von ihnen als Kondensationszentren festgelegt gewesen ist.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 20. April 1908.)

Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis.

Von J. Stark.

§ 1. Einleitung.

Die Erfahrung von der atomistischen Struktur der Elektrizität hat in neuerer Zeit verschiedene Physiker veranlaßt, zu versuchen, mit ihrer Hilfe ein tieferes Verständnis des metallischen Zustandes, der spektralanalytischen Erscheinungen und allgemein der elektromagnetischen Eigenschaften der chemischen Atome zu gewinnen; ja einige Physiker halten es nicht für ausgeschlossen, daß es möglich sein wird, Aufschluß zu gewinnen über die innere Struktur der Atome, also über die räumliche Anordnung und die wechselseitigen Kräfte der Teile eines chemischen Atoms und über die Vorgänge, welche den Zerfall des Atoms oder die Erscheinung der Radioaktivität bedingen. Es scheint dem Verfasser, daß es nicht möglich sein wird, diesen Zielen näher zu kommen, ohne daß die mit bewunderungswürdigem Scharfsinn, Instinkt und Fleiß gewonnenen Resultate der Chemie über Valenz und Konstitution verwertet werden und ohne daß die Chemiker selbst kritisch oder produktiv an dem Problem der Struktur ihrer Atome mitarbeiten. Aus diesen Gründen möge man es entschuldigen, wenn der Verfasser als Physiker über chemische Fragen in den nachstehenden Zeilen sich äußert. Er fürchtet, daß er in vielen Punkten nicht die Zustimmung der Chemiker finden wird. Wenn wir indes durch den angeregten

Widerspruch der Wahrheit näher kommen, so sind die nachstehenden Ausführungen nicht ohne Nutzen gewesen.

Das Problem, das den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bildet, ist das allgemeinste Problem der Chemie, nämlich die Frage nach der Eigenart der Kräfte, welche die letzten Individuen des Chemikers, die chemischen Atome, zu individuellen Strukturen in den Molekülen zusammenbinden. Dieses Problem läßt sich noch enger abgrenzen. Mehrere Erfahrungen der Chemie und der Physik weisen nämlich darauf hin, daß die chemischen Atome in ihren Verbindungen nicht mit ihrem Innern sich gegenseitig durchdringen, sondern vielmehr lediglich mit ihren Oberflächen aneinander gebunden sind. Um zu einer Vorstellung von der Art der wechselseitigen Bindung der Atome in den Molekülen zu kommen, haben wir darum in erster Linie nach der Struktur des Kraftfeldes von der Oberfläche der Atome zu fragen. Die innere Struktur des Atoms kommt für den Chemiker erst in zweiter Linie insofern in Betracht, als durch sie die Struktur der Oberfläche beeinflußt wird. Die Struktur des Atominnern ist nicht Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Der Weg, welcher uns zur Erkenntnis der Struktur der Oberfläche des chemischen Atoms führt, kann nur in der Erfahrung gesucht werden. Aus vielen einzelnen Erscheinungen, in welchen sich wechselseitige Kräfte zwischen den Atomen betätigen, haben wir das gemeinsame Prinzip herauszulesen und dies so zu formulieren, daß es allen Tatsachen genügt, in welchen sich Kräfte an der Oberfläche der Atome äußern. Glauben wir nach vielen Ab- und Umwegen den richtigen und kürzesten Weg zum gesuchten Ziele gefunden zu haben, so können wir ihn in umgekehrter Richtung zurücklegen, indem wir das allgemeine Prinzip an die Spitze stellen und aus ihm die Gesetze der Spezialfälle ableiten. Diese deduktive Methode ist in der vorliegenden Mitteilung gewählt im Interesse der Kürze und der Übersichtlichkeit.

Bemerkt sei noch, daß ein Teil der folgenden Entwicklungen bereits in einer früheren Abhandlung des Verfassers über die Chemie und Energetik der Bandenspektra (Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908) gegeben wurde.

§ 2. Fundamentale Tatsachen und Hypothesen über die chemischen Kräfte.

Wir dürfen es als gesicherte Tatsache betrachten, daß eine elektrische Ladung nur bis zu einem bestimmten Betrage geteilt werden kann; dieser physikalisch kleinste Betrag der Elektrizität, das elektrische

Elementarquantum, ist gleich $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten (J. S. Townsend, J. J. Thomson, H. A. Wilson).

Weiter ist es eine gesicherte Tatsache, daß die kleinste Masse, welche an das negative Elementarquantum geknüpft sein kann, $1{,}8 \cdot 10^3$ mal kleiner ist als die Masse des Wasserstoffatoms (E. Wiechert, J. J. Thomson, W. Kaufmann, Ph. Lenard).

Ein negatives Elementarquantum, welches diese Masse besitzt, heißt ein negatives Elektron. Während man den Durchmesser des chemischen Atoms zu $2 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmen konnte, berechnet sich derjenige des negativen Elektrons zu $1 \cdot 10^{-13}$ cm.

Eine ähnliche Erfahrung wie über das negative Elementarquantum wurde über die positive Elektrizität nicht gemacht; ein „positives Elektron" ließ sich bis jetzt nicht mit Sicherheit nachweisen. Vielmehr hat die Beobachtung bis jetzt ergeben, daß die an das positive Elementarquantum geknüpfte Masse von der Ordnung der Masse der chemischen Atome ist (W. Wien; J. Stark; J. J. Thomson; E. Gehrcke und O. Reichenheim).

Weiter zeigt die Erfahrung, daß sich von chemischen Atomen negative Elektronen unter Aufwand von Energie abtrennen lassen; das zurückbleibende Atom weist dann eine positive elektrische Ladung auf (Ionisierung). Daneben ist die Erfahrung zu stellen, daß die bekannten für ein Element charakteristischen Linienspektra zu Emissionszentren in den Atomen negative Elektronen haben (P. Zeeman, H. A. Lorentz, W. Voigt).

Aus den vorstehenden Tatsachen folgt zwingend, daß in oder an dem chemischen Atom diskrete positive oder negative Elementarquanta als Teile vorkommen. Diese Folgerung haben mehrere Physiker zu der Hypothese erweitert, daß das chemische Atom restlos aus positiven und negativen Elementarquanten aufgebaut sei. Diese Hypothese sei auch hier akzeptiert und unter Verzicht auf eine Betrachtung des Atominnern zu der Annahme spezialisiert, daß die Struktur der Oberfläche eines chemischen Atoms erschöpfend durch eine dreidimensionale Anordnung von positiven und negativen elektrischen Ladungen dargestellt werden kann.

Zu dieser von verschiedenen Seiten unabhängig gebildeten Hypothese sei folgende Hypothese über eine Dissymmetrie zwischen der positiven und negativen Elektrizität gefügt. Während für das negative Elektron ein kleiner Durchmesser ermittelt ist, wollen wir für das positive Elementarquantum annehmen, daß es konstituiert wird durch eine Anordnung von negativen Elektronen, welche auf einem Ringe

sehr rasch rotieren. Hieraus folgt dann und dies ist für das Folgende allein wichtig, daß das Volumen des positiven Elementarquantums sehr viel größer ist als dasjenige des negativen Elementarquantums. Wir haben uns demnach vorzustellen, daß an der Oberfläche eines chemischen Atoms ausgedehnte positiv geladene Sphären liegen und dazwischen oder auch darüber punktartige negative Elektronen; diese seien aus Gründen, die weiter unten angegeben werden, Valenzelektronen genannt.

Wir haben uns daran gewöhnt, die Struktur eines elektrischen Feldes durch Angabe des Verlaufes und der Dichte von elektrischen Kraftlinien darzustellen, welche an positiven Ladungen entspringen und an gleich großen negativen Ladungen endigen. Es kann uns demnach die Vorstellung keine Schwierigkeit machen, daß ein chemisches Atom von einem System elektrischer Kraftlinien umgeben ist, welche von den punktartigen Valenzelektronen in der Oberfläche des Atoms ausgehen und dreidimensional divergierend nach ausgedehnten, positiv geladenen Sphären laufen; dieser punktartige Ursprung und divergierende Verlauf ist wichtig für die Verbindung zwischen zwei Atomen. Erinnern wir uns an das Kraftfeld zwischen einer kleinen negativen Kugel und einer großen positiven Kugel, so wird uns klar, wie kompliziert bereits das elektrische Kraftfeld eines chemischen Atoms mit zwei Valenzelektronen an seiner Oberfläche sein muß; lediglich die charakterisierte große Dissymmetrie zwischen der positiven und negativen Elektrizität bedingt das Hervortreten einfacher Gesetzmäßigkeiten bei der Kombination der elektrischen Kraftfelder chemischer Atome in Verbindungen.

Wir dürfen uns nicht vorstellen, daß die an der Oberfläche liegenden diskreten positiven Elementarquanta so aneinander gereiht sind, daß ihre Gesamtheit eine gleichförmig positiv geladene Kugel ergibt. Vielmehr haben wir zu erwarten, daß infolge der atomistischen Struktur der Elektrizität zwischen den positiven Sphären gewisse Stellen auftreten, die dadurch ausgezeichnet sind, daß an ihnen die neutralisierenden Valenzelektronen stärker durch die positiven Sphären gebunden werden als an den übrigen Punkten der Atomoberfläche. Den negativen Valenzelektronen, welche an der Atomoberfläche sitzen und die positiven Sphären neutralisieren, haben wir also ganz bestimmte Stellen an der Atomoberfläche zuzuweisen. Wenn die Valenzelektronen von diesen Stellen nach benachbarten verschoben werden sollen, so ist dazu ein gewisser Arbeitsaufwand notwendig, und wird ein Valenzelektron von seiner Bindungsstelle weg bis auf sehr große Entfernung von der Atomoberfläche fortgeführt, so ist hierbei eine Arbeit zu leisten, welche

größer ist als die Arbeit, die für eine andere Lage des Valenzelektrons an der Atomoberfläche geleistet werden müßte. Die Größe jener maximalen Arbeit mißt die Stärke der Bindung des Valenzelektrons an die positiven Sphären des eigenen Atoms.

Obzwar das Verständnis der chemischen Bindung im Molekül es nicht verlangt, so sei immerhin nebenbei bemerkt, daß außer den Valenzelektronen an der Oberfläche negative Elektronen im Innern eines Atoms vorkommen können zum Zweck der Neutralisation positiver Ladungen; da diese inneren Elektronen allseitig von positiven Sphären umgeben sind, so ist ihre Bindung stärker als diejenige der Valenzelektronen an der Oberfläche; für die Bindung der Oberflächen verschiedener Atome aneinander kommen indes nur die letzteren, nicht die ersteren in Betracht.

Nach dem Vorhergehenden haben wir ein chemisches Atom an seiner Oberfläche mit einem elektrischen Kraftfeld zu umgeben. Es ist zu fragen, ob neben der elektrischen Kraft noch eine andere Kraft bei der Herstellung von Bindungen wirksam ist; es kommen außer ihr in Frage die Gravitationskraft und die magnetische Kraft. Wenn wir das Gravitationsgesetz auf Atome übertragen dürfen, so können wir die mechanischen Kräfte miteinander vergleichen, welche zwei Wasserstoffatome ($m = 10^{-24}$ g) bez. zwei entgegengesetzte Elementarquanta ($e = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$) aufeinander ausüben, wenn der Abstand ($r = 10^{-7}$ cm) ihrer Mittelpunkte von der Ordnung des Atomdurchmessers ist. Im ersten Fall ist diese Kraft gleich

$$\gamma \cdot \frac{m^2}{r^2} = 6{,}6 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{10^{-48}}{10^{-14}} = 6{,}6 \cdot 10^{-42},$$

im zweiten Falle gleich

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{3{,}2^2 \cdot 10^{-20}}{10^{-14}} = 1{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ Dynen.}$$

Nun ist hierbei freilich angenommen, daß im zweiten Falle die zwei Elementarquanta allein im Raume vorhanden seien und sich gegenseitig alle ihre Kraftlinien zusenden, was nicht zutreffend ist, wenn sie zwei verschiedenen Atomen angehören. Indes selbst wenn sie in diesem Falle nur den tausendsten Teil ihrer Kraftlinien sich gegenseitig zusenden, ist die elektrische Kraft zwischen den zwei genäherten Atomen dank der entgegengesetzten Elementarquanta an ihrer Oberfläche 10^{25}-mal größer als die Gravitationskraft zwischen den Massenmittelpunkten der zwei genäherten Atome; wir begehen darum jedenfalls nur einen sehr kleinen Fehler, wenn wir die Gravitationskraft zwischen den Atomen eines Moleküls neben der elektrischen Kraft vernachlässigen.

Nicht mit der gleichen Sicherheit können wir den Vergleich zwischen der elektrischen und der magnetischen Kraft an der Atomoberfläche durchführen. Wir nehmen einerseits das Vorhandensein von elektrischen Elementarquanten im chemischen Atom an, andererseits wissen wir, daß eine Bewegung derselben ein magnetisches Feld erzeugt; wir müssen darum von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß das Innere der Atome und ihre nächste Umgebung an der Oberfläche von magnetischen Kraftlinien durchzogen ist. Daß dies in der Tat der Fall ist, lehren die magnetischen Eigenschaften der chemischen Elemente. Wir müssen demnach annehmen, daß an der Oberfläche eines chemischen Atoms neben elektrischen auch magnetische Kraftlinien vorkommen. Es ist also möglich, daß genäherte Atome in bestimmter Orientierung durch magnetische Kraftlinien zusammengebunden werden. Ob eine derartige magnetische Kraft neben der unter allen Umständen wirksamen elektrischen Kraft an der Oberfläche der Atome vernachlässigt werden darf, läßt sich a priori ohne Kenntnis der inneren Struktur der Atome nicht angeben; wir können über diesen Punkt vorderhand lediglich die Erfahrung befragen und diese scheint folgern zu lassen, daß die magnetischen Kräfte an der Oberfläche der chemischen Atome klein sind, verglichen mit den elektrischen Kräften. Ein freilich nur oberflächlicher Vergleich der bekannten chemischen Verbindungen auf Grund des periodischen Systems lehrt nämlich, daß das Zustandekommen und die Bildungswärme einer Verbindung zwischen verschiedenen Elementen in keinem merkbaren Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften der Elemente steht. Obwohl wir indes im folgenden die magnetische Kraft zwischen Atomen neben der elektrischen Kraft vernachlässigen wollen, verdient dieser Punkt Aufmerksamkeit und wir müssen bereit sein, in den Fällen, wo unser rein elektrisches Schema unzureichend werden sollte, uns durch die Erfahrung belehren zu lassen.

Nachdem wir im vorhergehenden mehrere fundamentale Tatsachen kombiniert und auf sie zwei spezielle Hypothesen basiert haben, können wir das Erklärungsprinzip für die Wirkung chemischer Kräfte[1]) kurz

1) Der Gedanke, daß die chemischen Kräfte elektrischer Natur seien, ist nicht neu. Wie bekannt ist, hat vor allem Berzelius versucht, die Beziehungen der Elemente zueinander aus einer Hypothese über ihre elektrische Polarität zu erklären. In neuerer Zeit hat W. Nernst (Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 346) eine Vermutung über eine Reaktion zwischen chemischen Atomen und Elektronen geäußert. Es mag hier davon abgesehen werden, den Zusammenhang des vorliegenden theoretischen Versuches mit

in folgenden Sätzen geben. **An der Oberfläche der chemischen Atome liegen zwischen oder über ausgedehnten positiv geladenen Sphären punktartige negative Valenzelektronen; die Kräfte, welche verschiedene chemische Atome zusammenbinden, sind rein elektrischer Natur; die Bindung erfolgt, indem die elektrischen Kraftlinien eines Valenzelektrons bei Annäherung eines zweiten Atoms zum Teil von positiven Sphären des eigenen Atoms sich lösen und sich an positive Sphären des fremden Atoms heften, zum Teil an das eigene Atom gekettet bleiben.** Insofern die an der Atomoberfläche liegenden negativen Elektronen diejenige Funktion des Atoms ausüben, für welche der Chemiker den Begriff „Valenz" gebildet hat, seien sie Valenzelektronen genannt.

Auf dem vorstehenden Prinzip lassen sich alle folgenden Erklärungen einzelner Erscheinungen aufbauen ohne Zuhilfenahme einer weiteren Hypothese. Zunächst seien aus ihm einige allgemeine Folgerungen gezogen.

In einer Verbindung von chemischen Atomen ist im statischen Zustand der Verlauf der elektrischen Kraftlinien zwischen Valenzelektronen und positiven Sphären derartig, daß an jeder einzelnen elektrischen Ladung die Resultante aus allen Kraftlinien Null ist. Wird ein Teil des Systems aus dieser Gleichgewichtslage deformiert, so kann dies nur unter einem Aufwand von Arbeit entgegen den elektrischen Kräften geschehen, welche als Funktion der Abweichung von der Gleichgewichtslage in Wirksamkeit treten; es wird dadurch elektrische potentielle Energie geschaffen. Diese hat ihr Maximum erreicht, wenn die einzelnen Atome der Verbindung so weit voneinander entfernt worden sind, daß die elektrische Kraft zwischen ihnen sehr klein geworden ist. Bei der Rückkehr der Atome in die statische Anordnung der Verbindung wird diese potentielle Energie, bezogen auf unendlich großen relativen Abstand, frei, kann in Wärme verwandelt und in dieser Form gemessen werden. Einer jeden Verbindung zwischen chemischen Atomen ist somit ein bestimmter Energiewert eigentümlich, die Bildungswärme der Verbindung, bezogen auf unendlich großen relativen Abstand, oder, wie es heißt, bezogen auf dissoziierte Atome. Für eine Verbindung chemischer Atome ist im statischen Zustand die potentielle Energie ein Minimum. Läßt sich dieselbe Anzahl von chemischen Atomen in verschiedenen

---

den früheren zu besprechen; das dürfte erst dann Interesse bieten, wenn die hier gegebenen Entwicklungen der Kritik der Chemiker besser standhalten sollten als die Theorie von Berzelius.

Konfigurationen in einem Molekül anordnen, so erhält man isomere Verbindungen; in diesem Falle besitzt die relative potentielle Energie der Atome mehrere Minima. Die bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmetönungen sind gemäß dem Vorstehenden elektrischen Ursprungs.

Bei dem Zustandekommen einer chemischen (elektrischen) Verbindung zwischen Atomen hat eine Annäherung von negativen Valenzelektronen des einen Atoms an positive Sphären des anderen Atoms statt und somit eine Verkürzung der in der Umgebung eines Atoms verlaufenden Kraftlinien, oder genauer, eine Kontraktion der an der Oberfläche der Atome liegenden elektrischen Kraftfelder. Hieraus folgt, daß die chemischen Reaktionen im allgemeinen von Volumenänderungen begleitet sind in der Weise, daß einer positiven Wärmetönung (exothermer Reaktion) eine Volumenkontraktion entspricht. Auf diesen Zusammenhang hat vor allem Th. W. Richards[1]) hingewiesen.

In der Chemie spricht man in der Regel von der Sättigung oder Bindung der Valenz eines Atoms durch eine Valenz eines anderen Atoms. Akzeptiert man die hier gegebene Anschauung von der elektrischen Natur der chemischen Kräfte und identifiziert man die Valenzstellen eines Atoms mit negativen Valenzelektronen, dann hat man zu beachten, daß ein Valenzelektron nicht durch ein anderes Valenzelektron, sondern durch positive Sphären gebunden wird.

§ 3. **Arten der Bindung von Valenzelektronen.**

Wenn ein negatives Valenzelektron nur an sein eigenes Atom gebunden ist, wenn es also dessen positiven Sphären alle seine Kraft-

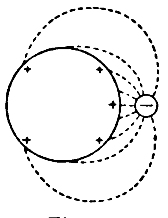


Fig. 1.

linien zusendet, wollen wir es ungesättigt nennen, analog zur ungesättigten Valenz im Sprachgebrauch der Chemie. In Fig. 1 ist ein einwertiges Atom dargestellt, das ein ungesättigtes Valenzelektron trägt;

1) Th. W. Richards, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 169, 597, 1902.

der große positiv geladene Kreis soll lediglich andeuten, daß das Valenzelektron einer ausgedehnten positiven Sphäre gegenübergestellt ist; er soll nicht zu dem Mißverständnis führen, daß allgemein die positiven Sphären kugelförmige Gestalt haben. Unter potentieller Energie V_u eines ungesättigten Valenzelektrons wollen wir die Arbeit verstehen, welche geleistet wird, wenn das Elektron aus der Gleichgewichtslage auf seinem Atom bis auf großen Abstand von diesem entfernt wird. Ungesättigte Valenzelektronen kommen an einzelnen unverbundenen Atomen vor; indes können sie auch an Atomen in Verbindungen vorhanden sein. Dies ist möglich, wenn ein Atom zwei (oder mehr) Valenzelektronen besitzt; durch ein Valenzelektron ist es dann an ein anderes Atom gebunden, während sein anderes Valenzelektron diesem keine Kraftlinien zusendet. In zahlreichen Verbindungen wird in der Tat das Vorhandensein ungesättigter Valenzen angenommen.

Ist ein Valenzelektron nicht an sein eigenes Atom gebunden, sondern ist es gleichzeitig mit einigen Kraftlinien an ein fremdes Atom gekettet, dann wollen wir es gesättigt nennen in Analogie zu dem Ausdruck gesättigte Valenz. Ein gesättigtes Valenzelektron bindet zwei chemische Atome aneinander, es kommt demnach nur in Verbindungen vor. Fig 2 stellt schematisch die Verbindung zweier einwertiger Atome

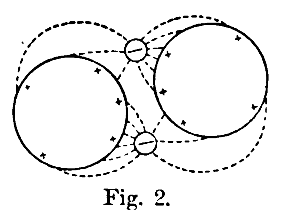


Fig. 2.

durch ihre negativen Valenzelektronen dar. Unter der potentiellen Energie oder dem Bindungswert V_g eines gesättigten Valenzelektrons wollen wir die Arbeit verstehen, die an ihm geleistet wird, wenn die von ihm hergestellte Bindung an das fremde Atom gelöst wird, indem die Atome weit voneinander entfernt werden.

Mehr Schwierigkeiten, weil neu, dürfte der Begriff des g e l o c k e r t e n Valenzelektrons machen. So wollen wir nämlich ein Valenzelektron nennen, das einerseits nicht an ein fremdes Atom gebunden ist, andererseits durch die Annäherung abstoßender fremder Valenzelektronen von seinem Sitz auf seinem Atom um einen gewissen Betrag fortgedrängt und somit gelockert ist. Unter der potentiellen Energie V_o eines gelockerten Valenzelektrons sei die Arbeit verstanden, welche geleistet

werden muß, wenn das gelockerte Elektron von seinem Atom in der Verbindung auf große Entfernung fortgeführt wird. Infolge der Lockerung ist V_o kleiner als V_u; ist die bei der Bildung der Verbindung während der Lockerung geleistete Arbeit gleich $a V_u$, wo a eine Zahl kleiner als 1 bedeutet, so gilt $V_o = V_u (1 - a)$; die Größe a können wir demnach Lockerungskoeffizient nennen. Die Fig. 3 stellt schematisch eine Verbindung zwischen drei zweiwertigen Atomen dar, welche drei gelockerte Valenzelektronen E_1', E_2', E_3' neben den drei gesättigten bindenden Elektronen E_1, E_2, E_3 enthält.

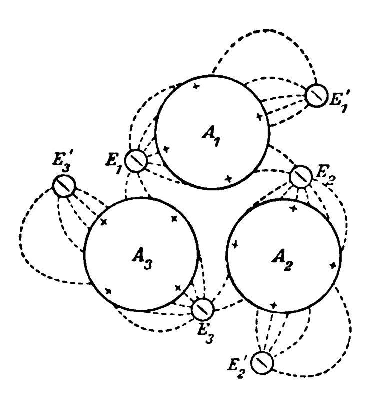


Fig. 3.

Sowohl ungesättigte wie gelockerte Valenzelektronen können von einer Verbindung losgetrennnt werden, ohne daß die Verbindung zerfällt; dagegen ist es nicht möglich, aus einer Verbindung ein gesättigtes Valenzelektron fortzunehmen, ohne sie zu zerstören.

Wir betrachten nun eingehender die Sättigung eines Valenzelektrons, insofern sie für den Chemiker das Mittel zum künstlichen Aufbau von molekularen Individuen bildet. Wir können hier zwei Fälle von Sättigung eines Valenzelektrons unterscheiden. Im ersten Falle, bei der einfachen Sättigung, ist ein Valenzelektron außer an sein eigenes Atom nur an ein einziges fremdes Atom gebunden, indem es ausschließlich einer positiven Sphäre dieses Atoms diejenigen Kraftlinien zusendet, welche nicht an seinem eigenen Atom endigen. Mit mehrfacher Sättigung wollen wir den Fall bezeichnen, daß ein Valenzelektron an mehr als ein fremdes Atom bindende Kraftlinien heftet. Der Fall der einfachen Sättigung eines Valenzelektrons ist für den Chemiker viel wichtiger als der Fall der mehrfachen Sättigung;

sie unterscheiden sich durch den Bindungswert V_g. Ein prinzipiell wichtiger Teil unserer fundamentalen Hypothese besteht nämlich in der Annahme einer großen Dissymmetrie in dem Volumen des negativen Valenzelektrons und der positiven Sphäre. Stellen wir die ausgedehnte positive Sphäre eines Atoms A_2 einem Valenzelektron eines Atoms A_1 gegenüber, so vermag jene alle Kraftlinien des Elektrons aufzunehmen, welche auf der dem eigenen Atom abgewandten Seite entspringen; die Annäherung zwischen der positiven und der negativen Ladung ist in diesem Falle groß und darum auch die Bindungsenergie V_g. Werden dagegen dem Valenzelektron des Atoms A_1 gleichzeitig die positiven Sphären zweier Atome A_2 und A_3 so gegenübergestellt, daß gleichzeitig nach den beiden Atomen Kraftlinien des Valenzelektrons laufen können, so verhindert die große Ausdehnung der zwei positiven Sphären eine große Annäherung der positiven Ladungen an das bindende negative Valenzelektron, so daß der Wert V_g der Sättigung klein bleibt und somit die mehrfache Sättigung nur eine geringe Stabilität besitzt. Da hauptsächlich nur stabile Verbindungen dargestellt und studiert worden sind, so überwiegt in den meisten der bekannten Verbindungen der Fall der einfachen Sättigung. Wenn in diesem Falle keine ungesättigten oder gelockerten Valenzen vorkommen, so müssen in der Verbindung die vorkommenden Zahlen gleichartiger Atome in einem einfachen Verhältnis zu der Zahl ihrer Valenzelektronen stehen. In der Beschränkung auf diesen einfachsten Fall hat sich die Valenzlehre entwickelt. Es ist begreiflich, daß sich so die Vorstellung herausbilden mußte, daß auf einer Valenzstelle eines Atoms eine Einzelkraft von bestimmter Richtung lokalisiert sei, die nur durch eine ähnliche Einzelkraft gebunden oder gesättigt werden könne. Der Anwendung des Schemas, daß eine Valenzstelle nur durch eine Valenzstelle abgesättigt könne, mußte den sogenannten Molekularverbindungen gegenüber Schwierigkeiten begegnen; durch Einführung höherer Valenzzahlen gewann man wenig und verlor viel durch Aufgabe des ursprünglichen einfachen Valenzschemas. Auf Grund der hier entwickelten Anschauungen haben wir in den Molekularverbindungen den Fall mehrfacher Sättigung zu erblicken. Wir haben uns vorzustellen, daß an einer oder mehreren Stellen eines Moleküls einzelne Kraftlinien gesättigter negativer Elektronen aus der Kontur des Moleküls hervorragen; treten nun an einer Stelle eines zweiten gleichartigen oder ungleichartigen Moleküls, ausgehend von einer positiven Sphäre, Kraftlinien aus der Kontur hervor, so kann eine Zusammenlagerung der Moleküle in der Weise zustande kommen, daß die negative Stelle des einen Moleküls der

positiven des anderen gegenübertritt und eine elektrische Zusammenbindung der zwei Moleküle erfolgt. Da nur ein kleiner Bruchteil der Kraftlinien des bereits anderwärts gebundenen Valenzelektrons hierzu verwendet wird, so ist der Bindungswert der zwei Moleküle in bezug aufeinander klein. Es liegt auf der Hand, daß die Bestimmung der Konstitution (molekularen Konfiguration) der Molekularverbindungen, oder allgemeiner die Ermittlung der mehrfachen Sättigung große Schwierigkeiten bieten muß; denn es darf nicht mehr einfach einem Valenzelektron eine positive Sphäre gegenübergestellt werden, sondern es muß nach der räumlichen Struktur des elektrischen Kraftfeldes in größerer Entfernung von den Valenzelektronen gefragt werden.

Von den Molekularverbindungen zur kristallinischen Struktur ist nur ein Schritt. Ähnlich wie an der Oberfläche des Atoms positive Sphären und negative Valenzelektronen ein elektrisches Feld konstituieren, muß an der Oberfläche eines Moleküls ein elektrisches Feld vorhanden sein, indem, von positiven Stellen ausgehend, einige Kraftlinien aus der Kontur hervortreten, um nach benachbarten negativen Stellen zu laufen. Unter dem Einfluß ihrer äußeren elektrischen Felder suchen sich benachbarte Moleküle in der Weise zu orientieren, daß die positiven bez. negativen Stellen eines jeden Moleküls den negativen bez. positiven Stellen der benachbarten Moleküle gegenübertreten; überwiegen diese orientierenden Kräfte die Wirkung der thermischen ungeordneten Bewegung, so stellt sich in dem Aggregat der Moleküle eine regelmäßige Anordnung, kristallinische Struktur, her.

Die Kräfte, welche die kristallinische Struktur bedingen, sind demnach von derselben Natur, wie die Kräfte, welche ein chemisches Molekül aufbauen; die Gesetzmäßigkeiten, welche die Struktur des chemischen Moleküls beherrschen, können durch die Valenzlehre dargestellt werden, welche in der organischen Chemie begründet worden ist; die Gesetzmäßigkeiten der kristallinischen Struktur lassen sich unter einem anderen Gesichtspunkt, dem der Symmetrie, beschreiben. Zwischen den zwei Arten von Struktur steht als dritte Betätigung der elektrischen Kräfte die Molekularverbindung; ob die Beschreibung ihrer Gesetzmäßigkeiten an die Valenzlehre der einfachen Sättigung anzugliedern ist, ob sie in E. Werners Prinzip der Koordination oder in einem anderen zu suchen ist, muß ihre weitere Untersuchung lehren.

Wenn zum Schlusse dieses Abschnittes von dem Einfluß die Rede ist, welchen die molekulare Konfiguration auf die Stärke der Bindung eines gesättigten Valenzelektrons ausübt, so geschieht dies nicht, um

über diesen Punkt etwas Neues zu sagen, sondern nur, um zu zeigen, wie auch die Erscheinungen der „Spannung“ im Sinne Baeyers[1]) und der „sterischen Hinderung“ [2]) von unserem Erklärungsprinzip umfaßt werden. Nach diesem erfolgt eine chemische Bindung, wenn ein negatives Valenzelektron eines Atoms einer ausgedehnten positiven Sphäre eines zweiten Atoms gegenübertritt. Treten nun mehr als zwei Atome in das Molekül einer Verbindung ein, so können wir auch bei einfacher Sättigung zwei Spezialfälle unterscheiden, Erstens kann die Sättigung eines jeden Valenzelektrons unabhängig von derjenigen der übrigen sein (vollkommene Sättigung); dies tritt ein, wenn die bindende positive Sphäre bei ihrer Gegenüberstellung nicht durch die räumliche Ausdehnung benachbarter anderer positiver Sphäre gehindert, noch auch durch die Bindung des eigenen Atoms an andere positive oder negative Stellen zu einer dadurch bedingten Orientierung gezwungen wird. Sind dagegen diese Bedingungen nicht erfüllt, so liegt der zweite Fall vor; in ihm ist die Sättigung unvollkommen, da die Annäherung der positiven und negativen Stellen nicht so weit erfolgen kann wie im ersten Falle. Isomere Verbindungen, von denen die eine nur vollkommen gesättigte, die andere unvollkommen gesättigte Valenzen enthält, unterscheiden sich darum auch dadurch, daß das Molekularvolumen der ersteren kleiner und ihre Bildungswärme größer ist. Enthält eine Verbindung nur vollkommen gesättigte Valenzen, so setzt sich ihre Bildungswärme additiv aus den Bindungswerten der einzelnen Valenzen zusammen; bei unvollkommener Sättigung dagegen ist die Bildungswärme einer Verbindung eine konstitutive Eigenschaft. Es ist leicht verständlich, warum in der organischen Chemie offene Ketten überwiegend additive, Ringverbindungen überwiegend konstitutive Eigenschaften besitzen.

§ 4. Die elektrische Dissoziation.

Da den Chemikern der Aufbau einer Verbindung durch Sättigung von Valenzen naturgemäß als letztes Ziel erscheinen muß, so ist es verständlich, daß sie an der Erscheinung der elektrischen Dissoziation, an dem Auftreten frei beweglicher positiver und negativer Elementarquanten wenig Interesse betätigt haben. Diese Erscheinung ist darum bis jetzt hauptsächlich vom physikalischen Standpunkt aus studiert

1) A. Baeyer, Chem. Ber. **18**, 2277, 1885.

2) Vergl. M. Scholtz, Ahrens' Sammlung chemisch-technischer Vorträge IV, 333, 1899.

worden. Über die Bewegung der Ionen in Flüssigkeiten, der Elektronen in Metallen, der Ionen und Elektronen in Gasen liegen zahlreiche physikalische experimentelle und theoretische Untersuchungen vor. Mangels der Mitarbeit der Chemiker herrscht indes noch wenig Klarheit über den Vorgang der Trennung eines negativen Elementarquantums von dem zu ihm gehörenden positiven Elementarquantum. Zwar für die Gase führte die Erscheinung der künstlichen Ionisierung durch sekundäre Energiezufuhr (Röntgen-, Kathoden-, Kanalstrahlen) zur Bildung speziellerer Vorstellungen über jenen Vorgang; für die Metalle beschränkte man sich zumeist auf die Annahme des Vorhandenseins der elektrischen Dissoziation; bezüglich der Elektrolyte herrscht noch immer die wohl ungenaue Ansicht, daß die elektrolytische Dissoziation lediglich in einer Reaktion zwischen dem metallischen und dem metalloidalen Bestandteil eines Salzes bestehe; eine chemische Beteiligung des Lösungsmittels wird hierbei in der Regel nicht in Betracht gezogen. Es ist indes zu beachten, daß bei der elektrischen Dissoziation in Metallen und in Elektrolyten wahrscheinlich chemische Verbindungen eine wichtige Rolle spielen und daß in dieser Richtung von seiten der Chemiker neue Fortschritte zu erwarten sind, wenn sie ihre Abneigung gegen die Einführung von elektrischen Ladungen und Elektronen in ihre theoretische Methodik aufgeben.

Eine elektrische Dissoziation hat dann statt, wenn ein negatives Valenzelektron von seiner positiven Ladung auf seinem Atom losgetrennt wird, so daß das positive Restatom und das Elektron unabhängig voneinander beweglich werden; die dadurch entstehenden Ionen lassen sich im allgemeinsten Falle als frei bewegliche Elementarquanten definieren. Bei der elektrischen Dissoziation sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden. Erstens (metallische Dissoziation) kann ein ungesättigtes oder ein gelockertes Valenzelektron von seinem Atom abgetrennt werden; das Atom mag hierbei isoliert sein oder dem Verband eines Moleküls angehören; ist das letzere der Fall, so braucht die elektrische Dissoziation nicht die Dissoziation des Moleküls zur Folge zu haben. Das abgetrennte, zuvor ungesättigte oder gelockerte Elektron kann entweder für sich allein bleiben oder dank seinem elektrischen Felde eine elektrisch neutrale Masse (Atom oder Molekül) sich anlagern; in beiden Fällen — vorausgesetzt, daß nur gleichartige Atome oder Moleküle zugegen sind — führt die geordnete Bewegung der so entstandenen Ionen im elektrischen Strome nicht zu einer Abscheidung chemisch verschiedenartiger Stoffe an den Eintrittsflächen des elektrischen Stromes in den homogenen Leiter. Bei der Abtrennung des ungesättigten bez.

gelockerten Valenzelektrons muß die Arbeit[1]) V_u bez. V_o geleistet werden. Ist V_u bez. V_o klein, so reicht bereits die thermische Energie bei gewöhnlicher Temperatur zu einer teilweisen elektrischen Dissoziation von Atomen oder Molekülen aus; es stellt sich zwischen der dissoziierten und der nichtdissoziierten Phase ein Gleichgewicht her, das abhängt von der absoluten Temperatur und von V_u bez. V_o. Je kleiner V_u bez. V_o ist, desto größer ist im allgemeinen die elektrische Dissoziation. Für ein und dasselbe Atom ist V_o kleiner als V_u; demnach begünstigt die Lockerung der Valenzelektronen die elektrische Dissoziation. V_o ist offenbar eine konstitutive Eigenschaft einer Verbindung. In allen Fällen, in welchen gelockerte Valenzelektronen der elektrischen Dissoziation unterworfen sind, kann darum nur die Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse das volle Verständnis der beobachteten Erscheinungen bringen. So dürfen wir erwarten, daß die gesättigten Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff (Methanderivate und Terpene) selbst bis zu 500^0 nur eine sehr geringe elektrische Dissoziation zeigen; dagegen werden Benzol, Naphthalin und Anthrazen, denen wir aus spektralanalytischen Gründen (§ 5) gelockerte Valenzelektronen zuschreiben müssen, eine meßbare elektrische Leitfähigkeit zeigen, welche rasch mit der Temperatur steigen muß; und zwar ist, so paradox es klingen mag, ihre elektrische Dissoziation metallischer Natur; ihr Betrag kann freilich nur sehr klein sein, da V_o (ungefähr $5 \cdot 10^{-12}$ Erg) für diese Substanzen relativ groß ist. Der einatomige Quecksilberdampf ist bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie nicht dissoziiert; im flüssigen Zustand dagegen zeigt das Quecksilber eine beträchtliche elektrische Dissoziation; es erhebt sich darum die Frage, ob nicht im flüssigen Zustand mehratomige Quecksilbermoleküle mit gelockerten Valenzelektronen vorkommen. Amorpher Kohlenstoff zeigt eine beträchtliche elektrische Dissoziation metallischer Natur, nicht das gleiche gilt für Diamant; dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß das Molekül im amorphen Kohlenstoff gelockerte Valenzelektronen enthält, während im Diamant alle Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms gesättigt sind; dementsprechend ist auch die Verbrennungswärme des Diamants kleiner als diejenige des amorphen Kohlenstoffs.

Der zweite Hauptfall der elektrischen Dissoziation ist die elek-

---

1) Nach einem flüchtigen Hinweis des Verfassers auf die Bedeutung der bei der elektrischen Dissoziierung zu leistenden Arbeit (Phys. Zeitschr. **3**, 405, 1902) hat kürzlich J. Königsberger (Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 166, 1907) den Begriff der Dissoziationswärme mit Erfolg in die Elektronentheorie der Metalle eingeführt.



trolytische Dissoziation. Bei dieser wird ein gesättigtes Valenzelektron von der positiven Sphäre auf seinem Atom losgetrennt, indem es dabei an das fremde ungleichartige Atom gebunden bleibt; es entstehen so zwei in ihrer chemischen Masse voneinander verschiedene Ionen und deren geordnete Bewegung im elektrischen Strome führt zur bekannten Erscheinung der Elektrolyse. Der Grund, warum bei der elektrolytischen Dissoziation ein Valenzelektron nicht von dem fremden bindenden, sondern von seinem eigenen Atom sich loslöst, ist darin zu suchen, daß verschiedene chemische Elemente ihre negativen Valenzelektronen mit verschiedener Kraft an sich binden, wie im § 6 näher ausgeführt werden wird. Die elektrolytische Dissoziation mag sich auf ein Molekül in der Weise beschänken, daß das am metalloidalen Radikal sitzende Valenzelektron des metallischen Radikals von diesem losgetrennt wird, allein durch Wirkung der thermischen Bewegung ohne Mitwirkung der chemischen Kräfte von seiten fremder Moleküle, ein Fall, der vielleicht bei den geschmolzenen Salzen realisiert ist. Bei der Dissoziation der Elektrolyte in Lösungen scheinen dagegen die Moleküle des Lösungsmittels mit den Komponenten des Elektrolyten in Reaktionen einzutreten, welche die elektrische Dissoziation des gelösten Moleküls bei der gegebenen Temperatur ermöglichen; die elektrolytischen Ionen stellen in diesem Falle (molekulare?) Verbindungen der Komponenten des gelösten Moleküls mit Molekülen des Lösungsmittels dar, wie vor allem auf chemischer Seite schon lange vermutet wird. Es ist zu hoffen, daß diese chemischen Vorgänge bei der elektrolytischen Dissoziation durch sachgemäße Untersuchungen aufgeklärt werden. Ein weiteres Eingehen auf die elektrolytische Dissoziation liegt außerhalb des Rahmens dieser Mitteilung; diese hat sich auf die hauptsächlichen Folgerungen aus dem angenommenen Erklärungsprinzip zu beschränken.

§ 5. Die Spektren der chemischen Verbindungen.

Die Ansicht, daß die Lichtwellen elektromagnetischer Natur sind, ist heute wohl allgemein angenommen; die Emission oder Absorption der Lichtwellen hat ihre Zentren in elektrischen Elementarquanten; die Beschleunigung von Elektronen hat die Aussendung von elektromagnetischen Wellen zur Folge, indem kinetische Energie der Elektronen in elektromagnetische Strahlungsenergie des Äthers verwandelt wird. Ist e die verwandelte kinetische Energie eines Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge der emittierten Strahlung, so gilt nach einem von Planck gefundenen Elementargesetz:

$$e = 6{,}55 \cdot 10^{-27} \frac{c}{\lambda} = \frac{1{,}96 \cdot 10^{-16}}{\lambda}.$$

Kennt man also die Energiemenge, welche in Strahlung verwandelt werden kann, so kann man eine untere Grenze für die emittierte Wellenlänge berechnen; die wirkliche Wellenlänge kann wohl größer, aber nicht kleiner als der so berechnete theoretische Wert sein, wie vom Verfasser an anderer Stelle (Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908) ausführlicher dargelegt wurde.

Mit dem Planckschen Elementargesetz hat der Verfasser folgende Hypothese kombiniert. Die Zentren der Emission und Absorption der Bandenspektra sind die negativen Valenzelektronen der chemischen Atome. Die Emission der Bandenspektra kommt dadurch zustande, daß die potentielle Energie V_u, V_g oder V_o eines aus seiner Bindung gelösten ungesättigten, gesättigten oder gelockerten Valenzelektrons bei seiner Wiederanlagerung in Strahlungsenergie verwandelt wird; für die ausgesandte Strahlung läßt sich eine untere Grenze der Wellenlänge berechnen, indem die Energie V_u, V_g und V_o für e in die Plancksche Beziehung eingesetzt wird. Eine speziellere Betrachtung macht es außerdem plausibel, daß die Gesamtheit der Wellenlängen, welche bei der Wiederanlagerung eines Valenzelektrons emittiert werden können, eine Doppelbande konstituiert, deren eine Bande nach Ultrarot zu abschattiert ist, während die andere in der entgegengesetzten Richtung verläuft.

Die Anwendung der vorstehenden Hypothese auf die ungesättigten Valenzelektronen ergibt, daß ihre Bandenspektra wenigstens bei den metalloidalen Elementen ihre untere Grenze im unzugänglichen Ultraviolett ($\lambda = 0{,}06\ \mu$) haben; wer sich für deren Berechnung interessiert, mag sie a. a. O. S. 88 nachlesen. Wichtiger für den Chemiker sind die Bandenspektra der gesättigten und gelockerten Valenzelektronen. Darum seien die Ausführungen des Verfassers über sie hier ausführlich reproduziert.

Lage der Bandenspektra der gesättigten Elektronen. — Die Kohlensäure dürfen wir als gesättigte Verbindung betrachten; wir haben also anzunehmen, daß im Kohlensäuremolekül vier negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs durch positive Sphären der zwei Sauerstoffatome abgesättigt sind und je zwei negative Valenzelektronen der Sauerstoffatome durch positive Sphären des Kohlenstoffatoms, daß also im Kohlensäuremolekül 8 gesättigte Valenzelektronen vorkommen. Die molare Bildungswärme der Kohlensäure aus isolierten Atomen stellt für die 8 Valenzen die Energie $4n(V_g^C + V_g^O)$ dar, wo n die Mole-

külzahl ist; sie beträgt für das g-Molekül 161660 g cal. Denn nach J. Thomsen (Thermochem. Untersuch. IV) beträgt die Verbrennungswärme (S. 257) des isolierten Kohlenstoffs 135340, die Bildungswärme (S. 316) des Sauerstoffmoleküls 26320 g cal. Nehmen wir nun in erster Annährung an, daß die 8 Bindungen energetisch gleichwertig sind, so ist $n \cdot V_g = 20207$ g cal $= 20207 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7$ Erg pro g-Molekül. Da das g-Molekül bei 0^0 und 760 mm Druck $n = 1/1{,}2 \cdot 10^{-24}$ Moleküle enthält, so berechnet sich als untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums der Kohlensäure die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{1{,}86 \cdot 10^{-16}}{20207 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-24}} = 1{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 1{,}93\ \mu.$$

Die Beobachtung[1]) hat in der Tat festgestellt, daß Kohlensäure ein Bandenspektrum besitzt; die Banden sind nach längeren Wellen zu abschattiert; die Kanten der Banden haben die Wellenlängen λ 2,6; λ 4,3; λ 12,5 — 16 μ.

Erheblich unsicherer ist die nachstehende Berechnung der Lage des Bandenspektrums des Wassers. Wir betrachten dieses als eine gesättigte Verbindung, nehmen also in ihm 4 gesättigte negative Valenzelektronen an. Die Verbrennungswärme des molekularen Wasserstoffs für molekularen Sauerstoff beträgt für das g-Molekül 67520 g cal. Um die Bildungswärme des Wassers aus isolierten Atomen zu erhalten, haben wir hierzu die halbe Bildungswärme des Sauerstoffmoleküls und die Bildungswärme des Wasserstoffmoleküls zu addieren; jene ist nach Thomsen 13160 g cal; diese kennen wir nicht; sie ist aber schwerlich größer als 28000 g cal. Die Bildungswärme des Wassers aus isolierten Atomen beträgt demnach angenähert $2n(V_g{}^H + V_g{}^O) = 108680$ g cal. Wegen der Dissymmetrie zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ist es nun nicht wahrscheinlich, daß diese Energiemenge auf die 4 Bindungen im Wasser gleichmäßig zu verteilen ist. Tun wir dies, so erhalten wir für die kleinste mögliche Wellenlänge einen zu großen Wert, nämlich $\lambda = 1{,}14\ \mu$; teilen wir jene Energie nur zwei Valenzen zu, so erhalten wir λ sicher zu klein, nämlich $\lambda = 0{,}57\ \mu$. Wir können darum lediglich behaupten, daß die kleinste Wellenlänge der Kanten des Bandenspektrums von Wasser oberhalb 0,57 μ liegen muß. Die Beobachtung hat festgestellt, daß Wasser ein Bandenspektrum besitzt, dessen erste Banden nach längeren Wellen zu abschattiert sind; ihre Kanten haben die Wellenlängen λ 0,73; λ 0,82; λ 1,5; λ 3 μ.

1) W. H. Julius, Arch. Néerl. 22, 310, 1888; K. Ångström, Wied. Ann. 39, 267, 1890; F. Paschen, Wied. Ann. 50, 409, 1893; 51, 1, 40; 52, 209; 53, 334, 1894.

Das Plancksche Elementargesetz gestattet auf Grund unserer Hypothese lediglich eine theoretische untere Grenze für die Lage des Bandenspektrums zu berechnen. In Wirklichkeit kann das Bandenspektrum beträchtlich oberhalb dieser theoretischen Grenze liegen. Es ist darum auffallend, daß im Falle der Kohlensäure und des Wassers das beobachtete Bandenspektrum so dicht bei seiner theoretischen Grenze beginnt.

Es ist wahrscheinlich, daß zwei im Wasser enthaltene Valenzelektronen die größte Bindungsenergie V_g haben, welche überhaupt bei gesättigten Valenzelektronen vorkommt. Wir dürfen darum vermuten, daß alle Bandenspektra[1]) gesättigter Valenzelektronen oberhalb der Wellenlänge $\lambda = 0,5\,\mu$, also im Ultrarot liegen. Besitzt also eine chemische Verbindung unterhalb $0,5\,\mu$ ein Bandenspektrum, so dürfen wir vermuten, daß in seiner Konstitution ungesättigte oder gelockerte Valenzen vorkommen.

Um ein Mißverständnis zu vermeiden, sei noch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Bandenspektra der gesättigten Valenzelektronen eine konstitutive Eigenschaft des Moleküls sind, daß also im allgemeinen die Bandenspektra desselben gesättigten Valenzelektrons eines Atoms in verschiedenen chemischen Verbindungen voneinander verschieden sind, selbst dann, wenn es in diesen durch gleichartige Atome gebunden wird. Diese Folgerung gilt auch für die Bandenspektra der gelockerten Valenzelektronen.

Der Grund dafür, daß die Bandenspektra der gesättigten und gelockerten Valenzelektronen eines Moleküls eine konstitutive Eigenschaft sind, liegt darin, daß der energetische Wert V_g bez. V_o der Bindung bez. Lockerung eines Valenzelektrons von der Konfiguration des Moleküls abhängt. Demgemäß ist auch die Bildungs- oder Verbrennungswärme einer Verbindung eine konstitutive Eigenschaft. So beträgt die Verbrennungswärme des Propylens 492700 g cal, diejenige des mit ihm isomeren Trimethylens 499400 g cal; darum ist zu vermuten, daß auch die ultraroten Absorptionsspektren der zwei Substanzen voneinander verschieden sind. Im Benzol haben die Bindungen der gesättigten Kohlenstoffvalenzen andere energetische Werte V_g als im Hexan; in der Tat sind nach Coblentz die ultraroten Absorptionsspektra der beiden Substanzen beträchtlich voneinander verschieden. Noch größer dürfte der Unterschied zwischen den Bandenspektren der zwei isomeren Körper

1) Vgl. W. W. Coblentz, Bericht über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und ultraroten Absorptionsspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. 4, 7, 1907.

Dipropargyl (Verbrennungswärme 882880 g cal) und Benzol (Verbrennungswärme 799350 g cal) sein und zwar nicht bloß im Ultrarot, sondern vor allem unterhalb $\lambda = 0,5\,\mu$.

Wenn indes in einer Reihe verschiedener Verbindungen die in ihnen vorkommenden homologen Bindungen gesättigter Valenzelektronen energetisch gleichwertig sind, dann sind die ultraroten Absorptionsspektra dieser Verbindungen identisch. Für diese Folgerung läßt sich nachstehende Bestätigung anführen. Nach J. Thomsen setzen sich die Bildungswärmen von Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan additiv aus den in ihnen vorkommenden Bindungen ($H \leftarrow\!\!\!\rightarrow C$ und $C \leftarrow\!\!\!\rightarrow C$) zusammen; nach Coblentz sind die ultraroten Absorptionsspektra von Hexan C_6H_{14}, Oktan C_8H_{18}, Dodecan $C_{12}H_{26}$, Tetracosan $C_{14}H_{30}$ usw. identisch; in der Lage der Hauptbanden stimmen mit ihnen die Spektra von Äthan und Butan überein.

Lage der Bandenspektra der gelockerten Valenzelektronen. — Bezüglich der potentiellen Energie V_o der gelockerten Valenzelektronen besitzen wir noch keine Zahlenwerte; gemäß der Gleichung $V_o = V_u\,(1 - a)$ können wir lediglich behaupten, daß sie kleiner ist als die potentielle Energie der ungesättigten Valenzelektronen, und demnach folgern, daß ihre Bandenspektra oberhalb größerer minimaler Wellenlängen liegen als die Bandenspektra der ungesättigten Elektronen, und zwar muß sich das Bandenspektrum eines gelockerten Valenzelektrons um so weiter in der Richtung Ultraviolett-Ultrarot verschieben, je größer der Lockerungskoeffizient a wird. Wir dürfen also erwarten, daß im photographierbaren Spektrum nicht bloß nach Ultraviolett, sondern auch nach Rot abschattierte Banden der gelockerten Elektronen auftreten. Da die Bandenspektra der gesättigten Elektronen oberhalb $\lambda = 0,5\,\mu$ liegen, so dürfen wir daraus, daß ein Molekül unterhalb $0,5\,\mu$ ein Bandenspektrum besitzt, das nicht einem ungesättigten Elektron angehört, die Folgerung ziehen, daß in dem Molekül gelockerte Valenzelektronen vorkommen.

Ein derartiges Molekül, welches unterhalb $\lambda = 0,5\,\mu$ ein Bandenspektrum besitzt, ist das Benzolmolekül C_6H_6; seine Banden haben ihre Kanten bei λ 0,233; λ 0,238; λ 0,243; λ 0,248; λ 0,254; λ 0,260; λ 0,268; sie sind in der Richtung nach Rot abschattiert. Wir dürfen nach unserer Theorie diese Banden nicht den gesättigten Valenzelektronen zueignen, welche zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen oder zwischen den Kohlenstoffatomen untereinander eine Bindung herstellen und das Benzolmolekül zusammenhalten; denn die Bandenspektra dieser gesättigten Elektronen liegen im Ultrarot; wir

müssen jene Banden vielmehr als die Spektra von gelockerten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül erklären. Aus spektralanalytischen Gründen haben wir darum für das Benzolmolekül eine merkwürdige Konstitution zu vermuten; diese ist dadurch ausgezeichnet, daß in ihm negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs nicht bloß ungesättigt, sondern sogar gelockert sind; nach unseren obigen Darlegungen ist bei der Bildung des Benzolmoleküls in seinen gelockerten Valenzen nicht nur nicht Bindungsenergie produziert, sondern im Gegenteil konsumiert worden. Drückt das Zeichen ← → die Bindung zwischen zwei Atomen durch zwei gesättigte Valenzelektronen aus, das Zeichen —o die Lockerung eines Valenzelektrons, so haben wir aus spektralanalytischen Gründen für das Benzolmolekül die in nachstehendem Schema dargestellte Konstitution zu vermuten. Hierbei mögen aus Symmetriegründen drei der gelockerten Valenzelektronen auf der einen, drei auf der anderen Seite des Benzolringes liegen. Eine solche Kon-

Benzol.

stitution des Benzols liefert, wie leicht zu sehen ist, nur ein Ortho-, ein Meta- und ein Parabiderivat.

Wie vor allem W. N. Hartley[1]) gezeigt hat, besitzen auch alle Derivate des Benzols, welche den Benzolring enthalten, Bandenspektra unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$, und zwar wird durch Substitution und Kondensation das Bandenspektrum der gelockerten Valenzen in der Richtung nach Rot verschoben; wir dürfen darum vermuten, daß durch diese chemischen Prozesse der Lockerungskoeffizient der gelockerten Valenzen des Benzolringes vergrößert wird. Addiert man dagegen zum Benzol Wasserstoffatome, sättigt man also gelockerte Valenzen des Benzols, so muß, wie es auch der Fall ist, das charakteristische Bandenspektrum abrupt verschwinden.

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 175.

Daß in den Benzolderivaten durch die vermutete eigenartige Konstitution des Benzolringes Absorption und Farbe unterhalb $\lambda = 0{,}5\,\mu$ bedingt wird, erscheint zweifellos; ob aber auch die Farbe und Absorption in den Azofarbstoffen und ähnlichen Substanzen (Chinonen) ausschließlich durch den Benzolring bedingt wird, muß man vom physikalischen Standpunkt aus als fraglich bezeichnen. Es ist wohl möglich, daß durch die Parastellung der Sauerstoffatome oder *NH*-Gruppen in den Chinonen, der Stickstoffatome in den Azobenzolen die Lockerung der gelockerten Valenzelektronen des Benzolringes gesteigert wird. Noch wahrscheinlicher aber ist, daß bei einem derartigen Einbau von *O*, *N* und *NH* in das Benzolderivat an diesen Atomen selbst Valenzelektronen gelockert werden, so daß wir außer dem Bandenspektrum der gelockerten Kohlenstoffvalenzen des Benzolringes noch die Bandenspektra der gelockerten Stickstoff- und Sauerstoffvalenzen erhalten. Und zwar scheinen diese Bandenspektra, verglichen mit demjenigen des Benzolringes, weiter nach dem Ultraviolett zu liegen, so daß im sichtbaren Spektrum ihre nach Ultraviolett zu abschattierten Banden auftreten. Soweit ich diese Vermutung an dem vorliegenden Beobachtungsmaterial prüfen konnte, fand ich sie bestätigt. Daß diese Absorptionsbanden, welche nicht dem Benzolring selbst angehören, sondern durch die sog. chinoide Konstitution bedingt sind, nach Ultraviolett, also entgegengesetzt zu den Benzolbanden abschattiert sind, ist auch daraus zu folgern, daß in ihnen keine Fluoreszenz bei der Lichtabsorption auftritt.

Aus spektralanalytischen Gründen ist also zu vermuten, daß das Chinonmolekül die in nachstehendem Schema dargestellte Konstitution

Chinon.

Diazetyl.

besitzt, daß also in ihm außer den sechs gelockerten Valenzen des Benzolringes noch zwei gelockerte Sauerstoffvalenzen vorkommen. Diese letzteren bewirken vermutlich die Absorption des Chinons im Blau und

somit dessen gelbliche Färbung, während jenen die ultravioletten Absorptionsbanden[1]) des Chinons bei λ 0,280 und λ 0,227 μ zuzueignen sind. Diazetyl besitzt bei λ 0,417 μ eine Absorptionsbande[2]); seine Konstitution ist darum vermutlich durch das beigegebene Schema darzustellen. Analog wie in Diazetyl dürften gelockerte Valenzelektronen in den übrigen organischen Substanzen vorkommen, welche unterhalb $\lambda = 0,5\ \mu$ Absorption und darum Farbe besitzen, ohne daß sie einen Benzolring enthalten. Derartige Substanzen sind von A. Hantzsch und anderen studiert worden.

Es sei hier nicht weiter auf die schwierigen Konstitutionsfragen eingegangen, welche die chemischen Verbindungen stellen, welche Bandenspektra unterhalb $\lambda = 0,5\ \mu$ besitzen. Es sei nur allgemein bemerkt, daß wir aus dem Auftreten solcher Spektra bei Ozon, Stickstoffoxyden, Uranylverbindungen, Cyan usw. schließen dürfen, daß in den Molekülen dieser Körper gelockerte Valenzen vorkommen. Ferner folgt ohne weiteres aus dem Vorhergehenden, daß eine abrupte Änderung des Absorptionsspektrums (Farbe) einer gelösten Verbindung (Indikator) infolge des Zusatzes einer anderen Substanz bedingt wird durch eine abrupte Änderung der Konstitution (Phenolphtaleïn, Paranitrophenol). Die elektrolytische Dissoziation oder Ionenbildung bedingt nicht das charakteristische Absorptionsspektrum des Indikators, vielmehr erfolgt die abrupte Änderung der Konstitution vor der Dissoziation; diese ist erst an dem konstitutiv geänderten Molekül möglich; das Absorptionsspektrum des konstitutiv geänderten, nicht dissoziierten Moleküls und dasjenige des aus ihm gebildeten gleich konstituierten Ions sind nahezu oder vollständig gleich. Endlich sei auf die theoretische Folgerung hingewiesen, daß Moleküle, welche Bandenspektra gelockerter Elektronen besitzen, kleine Bildungswärmen, bezogen auf isolierte Atome, und darum sehr häufig negative Bildungswärmen (endotherme Verbindungen), bezogen auf verbundene Atome, haben müssen. Dies ist in der Tat der Fall.

Seitdem der Verfasser die vorstehenden Überlegungen angestellt hat, sind ihm die zahlreichen Arbeiten bekannt geworden, in welchen Hantzsch die Farbe zur Bestimmung der Konstitution verwendet hat, ferner hat er gefunden, daß die hier angedeutete Indikatorentheorie bereits von Hantzsch ausführlich entwickelt worden ist; auch die

1) W. N. Hartley, J. J. Dobbie und A. Lauder, Rep. Brit. Ass. S. 99, 1902; H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 268, 493.

2) E. C. C. Baly u. A. W. Stewart, Astrophys. Journ. **24**, 133, 1906.

Chromophortheorie hat er durch Monographien von H. Kauffmann[1]) und H. Ley[2]) näher kennen gelernt. Dies veranlaßt ihn, zu seinen obigen Ausführungen nachstehende Bemerkungen nachzutragen.

Der Wert von V_g und V_o hängt ab von der Konstitution einer Verbindung, demnach hängt von ihr auch die Lage und Struktur des Bandenspektrums der Verbindung ab; dieses ist darum wohl eine detailliertere Manifestation der Konstitution einer Verbindung als jedes andere konstitutive Charakteristikum (Bildungswärme, Molekularvolumen). Es ist das Verdienst von W. N. Hartley, die Bedeutung des ultravioletten Bandenspektrums für die Bestimmung der Konstitution klar erkannt und diese Erkenntnis praktisch angewendet zu haben. Neben ihm und unabhängig von ihm hat A. Hantzsch für das sichtbare Spektrum die Lehre von dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ausgebaut, nachdem der Gedanke eines solchen Zusammenhangs ihren ersten chemischen Ausdruck bereits in der Chromophortheorie (O. N. Witt, Bernthsen, Nietzki, Kehrmann, Wallach u. a.) erhalten hatte. Das ultraviolette und sichtbare Spektrum kann indes nur dann über die Konstitution einer Verbindung Aufschluß geben, wenn in ihr gelockerte Valenzelektronen vorkommen. Daß sich der Zusammenhang zwischen dem Bandenspektrum und der Konstitution einer Verbindung auch in das ultrarote Spektrum hinein fortsetzt, hat vor allem W. W. Coblentz[3]) durch seine ausgedehnten Untersuchungen bewiesen, und die obigen Überlegungen zeigen, daß im ultraroten Spektrum gerade die Banden der gesättigten Valenzelektronen zu suchen sind. Daß zwischen dem Bandenspektrum und der Konstitution einer Verbindung der innigste Zusammenhang besteht, kann demnach als gesicherte Tatsache angesehen werden. Die Erklärung dieses Zusammenhanges ist in dem Prinzip zu finden, daß die chemischen Kräfte elektrischer Natur sind und daß die Zentren dieser Kräfte (Valenzelektronen) bei periodischer Beschleunigung zu Emissions- und Absorptionszentren werden. Auf Grund dieser Erkenntnis und der bisher errungenen Erfolge der Konstitutionsbestimmung auf spektralanalytischem Wege[4]) ist die Vorhersage wohl nicht zu kühn, daß die Lehre von den

1) H. Kauffmann, Ahrens' Sammlung, Bd. 9.

2) H. Ley, Zeitschr. f. angew. Chem. 20, 1303, 1907.

3) W. W. Coblentz, Jahrb. d. Rad. u. El. 4, 7, 1907.

4) Welcher Feinheit die Untersuchung der Bandenspektra im Dienste der qualitativen chemischen Analyse fähig ist, lehrt eine Arbeit von E. Warburg und G. Leithäuser (Ber. d. Berl. Akad. 1908, S. 148). Diese zeigen, daß sich NO_2 und O_3 durch ihre Absorptionsbanden im Ultrarot mit Sicherheit nebeneinander nachweisen lassen.

Bandenspektren der Verbindungen einst ein wichtiger Teil der Chemie werden wird.

In der Chromophortheorie wird das Auftreten von Farbe, also von Absorption im sichtbaren Spektrum darauf zurückgeführt, daß in dem Molekül gewisse Atomgruppen (Chromophore) vorhanden sind, welche die Träger der Zentren der Lichtabsorption sind. Durch die Aufsuchung des Chromophors ist der Kreis, innerhalb dessen im Molekül die Ursache der Lichtabsorption zu suchen ist, bereits sehr eng gezogen. Am Chromophor selbst sind nach unserer Auffassung die Zentren der Absorption gelockerte Valenzelektronen. Das Gemeinsame in der Konstitution aller Chromophore ist das Vorhandensein gelockerter Valenzelektronen. Durch deren im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet liegendes Bandenspektrum wird die Farbe bedingt; die außer dem Chromophor im Molekül vorhandenen Atomgruppen haben lediglich einen sekundären Einfluß auf die Farbe, indem durch ihre Einführung das Bandenspektrum in der Richtung nach Rot oder nach Ultraviolett verschoben wird. Die im sichtbaren Spektrum liegenden Banden der als Chromophore bezeichneten Atomgruppen sind wohl alle in der Richtung nach Ultraviolett abschattiert. In der Chromophortheorie wird der Benzolring nicht als Chromophor bezeichnet; indes ist zwischen der Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektrum kein prinzipieller Unterschied. Von dem hier eingenommenen Standpunkt aus haben wir auch den Benzolring als Chromophor zu bezeichnen, insofern er sich unserem allgemeinen Prinzip der Farbe unterhalb $\lambda\,0{,}5\,\mu$ unterordnet, daß er der Träger gelockerter Valenzelektronen ist; durch Einführung gewisser Atomgruppen (Substitution) oder durch Addition eines weiteren Benzolringes (Kondensation) kann sein Bandenspektrum in der Richtung nach Rot verschoben werden, in einigen Fällen so weit, daß es in das sichtbare Spektrum tritt. Auf diese Bedeutung des Benzolringes als Chromophor hat bereits W. N. Hartley, wenn auch in anderer Ausdrucksweise, und kürzlich A. v. Baeyer[1]) hingewiesen.

Hier ist auch der Ort, kurz den Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und der Konstitution zu charakterisieren. Wie der Verfasser an anderen Stellen[2]) dargelegt hat, ist die Fluoreszenz unterhalb $\lambda\,0{,}5\,\mu$ durch die Absorption in einer nach Rot zu abschattierten Bande bedingt; das gemeinsame Prinzip der Konstitution aller unterhalb $\lambda\,0{,}5\,\mu$ fluoreszierenden Verbindungen ist also darin zu suchen

1) A. v. Baeyer, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1287, 1906.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 81, 1907; **9**, 93, 1908.

daß an ihnen gelockerte Valenzen vorkommen, welche im sichtbaren oder zugänglichen ultravioletten Spektrum eine nach Rot zu abschattierte Absorptionsbande besitzen. Hieraus folgt ohne weiteres, daß der Benzolring selbst und alle seine Derivate, in denen seine gelockerten Valenzelektronen vorkommen, die Eigenschaft der Fluoreszenz besitzen müssen. In der Tat konnte der Verfasser (Phys. Zeitschr. 8, 81, 1907) nachweisen, daß Benzol im Ultraviolett eine intensive Fluoreszenz besitzt. Nachdem der Verfasser in derselben auf den innigen Zusammenhang zwischen der Absorption und der Fluoreszenz hingewiesen hatte, lag die Folgerung nahe, daß auf die Lage des Fluoreszenzspektrums des Benzolringes die Substitution und Kondensation denselben verschiebenden Einfluß ausübt, wie es Hartley bereits für das Absorptionsspektrum gezeigt hatte; diese Folgerung konnte der Verfasser[1]) in einer gemeinsam mit R. Meyer ausgeführten Untersuchung bestätigen. Die vorstehenden Resultate der Fluoreszenz organischer Verbindungen wurden vorbereitet durch C. Liebermanns und R. Meyers Fluorophortheorie[2]), an welche sich auch die bemerkenswerten Untersuchungen von H. Kauffmann[3]) und H. v. Liebig[4]) anschlossen; in der Fluorophortheorie wurde analog zur Chromophortheorie die Erscheinung der Fluoreszenz auf bestimmte Atomgruppen lokalisiert. Durch den Nachweis der ultravioletten Fluoreszenz des Benzolringes und die daran sich schließenden Untersuchungen ergab sich allerdings, daß in der organischen Chemie bis jetzt nur ein Fluorophor existiert, der Benzolring. Es mag der Fall vorkommen, daß ein Benzolderivat infolge der Anwesenheit einer Chromophorgruppe eine im sichtbaren Spektrum liegende Absorptionsbande und gleichzeitig Fluoreszenz besitzt; diese ist dann jedoch nicht der Bande der Gruppe, sondern einer Absorptionsbande des Benzolringes selbst zuzuordnen. Im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden sei noch darauf hingewiesen, daß es A. Einstein[5]) gelungen ist, einen anderen dunklen Punkt der Fluoreszenzerscheinungen aufzuhellen, indem er die bis jetzt nur empirisch gefundene Stokessche Regel theoretisch zu begründen vermochte.

Beim Durchlesen der vorstehenden theoretischen Grundzüge der Spektrochemie mag manchem auffallen, daß in ihnen gar nicht die Rede ist von den Linienspektren, deren Untersuchung die Begründung der

---

1) J. Stark u. R. Meyer, Phys. Zeitschr. 8, 250, 1907.
2) R. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 468, 1897.
3) H. Kauffmann, Ahrens' Sammlung, Bd. 11, S. 33.
4) H. v. Liebig, Habilitationsschrift Gießen 1907.
5) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 144, 1905.

Spektralanalyse durch Bunsen und Kirchhoff bedeutete. Es sei darum kurz noch das Verhältnis zwischen dem Linien- und Bandenspektrum charakterisiert. Wie oben angenommen wurde, sind die Zentren der Emission der Bandenspektra negative Elektronen; aus dem Zeeman-Effekt folgt, daß auch die Linienspektra negative Elektronen zu Emissionszentren haben. Indes gehören nach des Verfassers Ansicht die letzteren Elektronen dem Innern der positiven Ringe an, welche die positive Elektrizität konstituieren; sie könnten aus diesen Ringen nicht ohne Zertrümmerung derselben losgetrennt werden; mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln ist uns dies bis jetzt nicht möglich. Die ersteren dagegen, die negativen Valenzelektronen, liegen außerhalb und neben den positiven Ringen, sie können darum ohne Verletzung der Integrität der Ringe von ihrem Sitz auf dem Atom fortgenommen werden. Ebensowenig wie wir Atome künstlich aufbauen oder umbauen können, vermögen wir ihre Linienspektra willkürlich zu verändern; dagegen können wir Bandenspektra künstlich schaffen und modifizieren, ebenso wie wir chemische Verbindungen nach unserer Absicht konstruieren können. Während in den Linienspektren die innere Struktur der Atome sich äußert, gibt uns das Bandenspektrum Kunde von der Bindung der Valenzelektronen an der Atomoberfläche, und wird somit im Falle einer Verbindung zu einer Charakteristik der Konstitution derselben.

§ 6. **Die Valenz im periodischen System.**

Wüßten wir, nach welchem Prinzip die innere Struktur der Atome von einem chemischen Element zum anderen variiert, so würden wir den Grund verstehen, warum die Strukturen der Oberfläche der Atome voneinander verschieden sind. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse können wir lediglich versuchen, aus der Betätigung der Oberflächenkräfte der Atome in verschiedenen Erscheinungen Schlüsse auf die Variation der Oberflächenstruktur der Elemente im periodischen System zu ziehen. Ein Vergleich der Valenzeigenschaften der Elemente auf Grund des periodischen Systems hat, wie bekannt ist, folgende wichtigsten Resultate ergeben, die freilich nicht ohne Ausnahme gültig sein sollen.

Längs einer Vertikalreihe des periodischen Systems ist die Valenzzahl konstant, längs einer Horizontalreihe nimmt sie sprungweise die Werte 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1, 0 an; in der Mitte steht die Kohlenstoffreihe mit 4 Valenzen. Übersetzt in unsere atomistisch elektrische Theorie lauten diese Sätze: Längs einer Vertikalreihe ist die Zahl der

an der Atomoberfläche sitzenden Valenzelektronen konstant, längs einer Horizontalreihe steigt erst von Vertikalreihe zu Vertikalreihe die Zahl der an der Atomoberfläche sitzenden Valenzelektronen von eins um je eine Einheit auf den Maximalwert 4 und nimmt dann wieder um je eine Einheit stufenweise auf Null ab.

Längs einer Vertikalreihe variiert die Valenzqualität in der Weise, daß bei Substitution eines Elementes durch ein anderes in einer Verbindung deren Bildungswärme sich ändert, falls die Substitution überhaupt möglich ist. Noch stärker variiert die Valenzqualität längs einer Horizontalreihe; die Vertikalreihen links von der Kohlenstoffreihe, die Gruppe der Metalle, verhalten sich hinsichtlich der Valenzqualität dissymmetrisch zu den Reihen rechts von der Kohlenstoffreihe, der Gruppe der Metalloide; die Bildungswärmen der homologen Verbindungen, welche die Elemente einer metallischen und einer metalloidalen Vertikalreihe mit denselben Elementen anderer Reihen bilden, sind verschieden groß und darum die Verbindungen verschieden stabil.

Im Sinne unserer elektrischen Theorie lassen sich die vorstehenden Tatsachen folgendermaßen deuten. Längs einer Vertikalreihe variiert die Bindung eines Valenzelektrons an sein eigenes Atom in der Weise, daß beim Übergang zu den größeren Atomgewichten die potentielle Energie V_u kleiner wird, so daß in einer Vertikalreihe die elektrische Dissoziation der Atome um so leichter erfolgt, je größer ihr Gewicht ist. Diese Folgerung steht mit einigen Tatsachen in Einklang (Dissoziation der Alkalien in Flammen). Es läßt sich indes bis jetzt noch nicht entscheiden, ob diese Variation der Stärke der Bindung darin ihren Grund hat, daß bei den größeren Atomgewichten die positive Sphäre, welche dem Valenzelektron gegenübersteht, eine größere Ausdehnung und somit einen größeren Abstand von dem Elektron hat, oder ob das zu neutralisierende positive Elementarquantum zwar nahezu dieselbe Ausdehnung, aber geänderte innere Eigenschaften hat. Zu beachten ist außerdem, daß die Stärke, mit welcher ein Valenzelektron an andere Atome in einem Molekül gebunden werden kann, nicht bloß durch die Bindung an das eigene Atom, sondern auch dadurch modifiziert wird, daß dieses ein gewisses Volumen beansprucht. Dieser Grund allein bedingt eine gewisse Variation der Valenzqualität mit dem Atomgewicht längs einer Vertikalreihe. Die Variation der räumlichen Ausdehnung längs einer Vertikalreihe spielt ferner eine Rolle bei der Bindung eines mehrwertigen Atoms an ein anderes mehrwertiges Atom. Besitzt dieses ein kleines Volumen, also nahe beieinander liegende Valenzelektronen, so wird seine Bindung an die Elemente einer mehr-

wertigen Vertikalreihe um so schwieriger, also um so weniger gesättigt, je größer deren Atomgewicht wird; auch dann, wenn an zwei sich verbindenden Atomen die Valenzelektronen angenähert je gleichen Abstand voneinander haben, wird wegen der räumlichen Ausdehnung die wechselseitige Bindung der Atome um so schwieriger, je weiter die punktförmig bleibenden Valenzelektronen räumlich auseinander rücken. Aus den vorstehenden Verhältnissen erklärt es sich vielleicht, wenn in gewissen Fällen die Valenzzahl längs einer Vertikalreihe nicht konstant zu sein scheint.

Hinsichtlich der Variation der Valenzqualität längs einer Horizontalreihe läßt unsere Theorie folgende Interpretation zu. Von einer Vertikalreihe zur folgenden variiert die Stärke der Bindung des Valenzelektrons an sein eigenes Atom, für die metallischen Elemente ist V_u kleiner als für die metalloidalen Elemente, wie auch einige Beobachtungen über die Ionisierung in Gasen zeigen. Aus diesem Grund löst sich bei der elektrolytischen Dissoziation ein Valenzelektron leichter vom metallischen als vom metalloidalen Radikal, so daß dieses mit einer negativen, jenes mit einer positiven Ladung erscheint. Wir können uns vorstellen, daß längs einer Horizontalreihe, ausgehend von der Vertikalreihe der Alkalien, von einer Vertikalreihe zur folgenden mit dem Anbau oder Einbau von neuer Masse der Abstand der Valenzelektronen von positiven Sphären immer kleiner wird, so daß sie besonders hinter der Kohlenstoffreihe mehr und mehr in die Oberfläche des Atoms einsinken; in der Vertikalreihe der Edelgase sind schließlich die neutralisierenden Elektronen so tief in die Atomoberfläche eingesunken, daß sie nicht mehr fremden Atomen Kraftlinien zusenden und ihre Atome an andere zu binden vermögen. Aus dieser Verschiedenheit der Bindung der Valenzelektronen an die Oberfläche des eigenen Atoms erklärt sich die Verbindungsfähigkeit der Elemente einer Horizontalreihe untereinander. Das Hervortreten der negativen Valenzelektronen bei den metallischen Elementen auf der einen Seite, und ihr Zurücktreten, das stärkere Hervortreten der positiven Sphären bei den metalloidalen Elementen auf der anderen Seite verleiht dem wechselseitigen Verhalten der zwei Gruppen von Elementen den Charakter der Polarität. Es liegt auf der Hand, daß die Valenzelektronen in Verbindungen zwischen zwei metallischen, zwischen zwei metalloidalen Elementen und zwischen einem Metalloid und einem Metall verschieden stark gesättigt sein werden. Man hat folgern zu müssen geglaubt, daß die Metalloide in ihren Verbindungen miteinander höhere Valenzzahlen betätigen, als in ihren Verbindungen mit Metallen, speziell mit Wasserstoff. Es scheint indes nicht zwingend, die Erscheinung,

daß sich die Metalloide untereinander nach anderen multiplen Proportionen verbinden als mit den Metallen, auf die Valenzzahl zurückzuführen; sie dürfte vielmehr aus der Variation der Valenzqualität zu erklären sein; die höhere Wertigkeit kann durch ringartige oder auch molekulare Bindungen vorgetäuscht sein. Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß ein metalloidales Element außer den 1, 2 oder 3 Valenzelektronen an der Oberfläche nicht noch weitere Elektronen besitzt; indes liegen diese wohl bereits so tief unter der Oberfläche, daß ihre Wirkung nach außen neben jenen nicht in Betracht kommt.

Die Erfahrung lehrt, daß eine Reihe von Eigenschaften der chemischen Elemente eine periodische Funktion der Atomgewichte ist, so das Atomvolumen (Annäherung der Atome im festen Zustand), der Isomorphismus, die Kompressibilität, der Ausdehnungskoeffizient, der Schmelzpunkt. Und zwar fallen die Perioden dieser Eigenschaften angenähert alle zusammen. Da wir in ihnen eine Betätigung der an der Atomoberfläche wirksamen Kräfte zu erblicken haben, so haben wir den Grund jener Koinzidenz in der Periodizität einer gemeinsamen Ursache zu suchen, nämlich in der Periodizität der elektrischen Struktur der Oberfläche der chemischen Atome; diese können wir folgendermaßen charakterisieren. Im periodischen System variiert längs einer Horizontalreihe sprungweise die Zahl und Bindungsart der an der Atomoberfläche liegenden Valenzelektronen; diese Variation kehrt indes unter geringer Änderung der Bindungsart längs einer Vertikalreihe periodisch wieder.

Greifswald, 1. März 1908.

(Eingegangen 1. März 1908.)

Berichte.

Der Ursprung des Radiums (Bericht).

Von **E. Rutherford**.

In der vorliegenden Arbeit will ich das allmähliche Anwachsen unserer Kenntnis vom Ursprung und von der Umwandlung des Radiums, soweit es angängig ist, in historischer Entwicklung verfolgen; indessen

werde ich in einem so kurzen Überblick das Augenmerk nur auf die hervorstechendsten Tatsachen und Hypothesen lenken können. Das Suchen nach der hypothetischen Substanz, welche unmittelbar in Radium umgewandelt wird, ist von geradezu dramatischem Interesse gewesen und illustriert schlagend den Wert der Umwandlungstheorie als eines Führers für den experimentellen Forscher. Der gegenwärtige Standpunkt, das Radium als ein in langsamer Umwandlung befindliches Element anzusehen, wurde erstmalig von Rutherford und Soddy in einer Arbeit mit dem Titel „Radioactive change" („Radioaktive Umwandlung") [1]) mit folgenden Worten bestimmt ausgesprochen:

„Im Falle des Radiums muß sich indessen derselbe Betrag (nämlich ungefähr 1 Milligramm auf ein Gramm jährlich) umwandeln. Die „Lebensdauer" des Radiums kann infolgedessen nicht mehr als ein paar tausend Jahre nach dieser niedrigsten Schätzung betragen, die sich auf die Annahme gründet, daß jedes Teilchen bei jeder Umwandlung einen Strahl hervorbringt. . . . . Es erscheint darnach sicher, daß das in einem Mineral vorhandene Radium nicht so lange existiert hat als wie das Mineral selbst, vielmehr fortgesetzt durch radioaktive Umwandlung hervorgebracht wird."

Nach dieser Theorie wird das Radium als ein typisches radioaktives Produkt betrachtet, welches nach demselben Gesetze umgewandelt wird wie alle übrigen Produkte. Da die Mineralien, in denen sich Radium findet, in vielen Fällen geologisch ein hohes Alter haben, so ist die Annahme vernünftig, daß die gegenwärtige Existenz von Radium eine Folge seiner fortwährenden Erzeugung seitens einer anderen in dem Mineral vorhandenen Substanz mit langer Umwandlungsperiode ist.

Anfangs schien es wahrscheinlich, daß das Uranium diese Muttersubstanz sei [2]), denn es erfüllte die notwendigen Bedingungen, immer mit Radium zugleich vorzukommen und eine im Vergleich zu diesem lange radioaktive Lebensdauer zu haben. Diese Hypothese läßt sich experimentell auf mehrere verschiedene Weisen prüfen. Wenn das Uranium der Erzeuger des Radiums wäre, so müßte eine Lösung von Uranium, welche anfänglich durch chemische Mittel von Radium frei gemacht worden ist, im Laufe der Zeit eine Entstehung frischen Radiums zeigen. Die in einer Uraniumlösung zu irgendeiner Zeit vorhandene Radiummenge kann man in sehr einfacher und direkter Weise bestimmen, indem man die Menge der erzeugten Radiumemanation mißt.

---

1) Phil. Mag., Mai 1903.

2) Vergl. Rutherford, „Radioactivity", 1. Aufl., S. 332—335, 1904.

Ehe wir die Versuchseinzelheiten betrachten, wollen wir einige Berechnungen über die in einem Gramm Uranium zu erwartende Zunahme an Radium für den Fall anstellen, daß das Uranium unmittelbar in Radium umgewandelt wird. Bekanntlich ist die in einem Mineral vorkommende Radiummenge immer dem Uraniumgehalt proportional. Ich habe im Verein mit Boltwood[1]) gezeigt, daß $3{,}84 \cdot 10^{-7}$ Gramm Radium auf ein Gramm Uranium vorkommen. Nun muß in den Mineralien ein Gleichgewichtszustand zwischen Uranium und Radium bestehen, und infolgedessen muß das Radium in dem gleichen Maße erzeugt werden wie sich Uranium umwandelt. Als Rechnungsergebnis aus verschiedenen Zahlenwerten habe ich im Jahre 1904 gefunden[2]), daß die halbe Umwandlungsperiode des Radiums vermutlich etwa 1500 Jahre sei. Ich habe dann bei einer neueren Rechnung[3]), die sich auf genauere Angaben stützt, eine Periode von 2600 Jahren erhalten. Wie wir weiter unten sehen werden, hat Boltwood[4]) neuerdings die Periode des Radiums experimentell bestimmt und zu ungefähr 1900 Jahren gefunden. Da diese Periode vermutlich dem wahren Werte nahe kommt, so wollen wir sie als Grundlage unserer Berechnungen anwenden. Da das Radium nach demselben Gesetz umgewandelt wird wie alle radioaktiven Produkte, so wird die Menge des jährlich umgewandelten Radiums gegeben durch λQ, wo λ die Umwandlungskonstante bedeutet, welche gleich $3{,}7 \cdot 10^{-4}$ ist, und wo Q die vorhandene Radiummenge darstellt. Nun muß die aus einem Gramm Uranium in einem Mineral jährlich gebildete Radiummenge gleich dem Bruchteil des mit dem Uranium vergesellschafteten Radiums sein, der in derselben Zeit umgewandelt wird. Demzufolge müßten wir, falls sich Uranium unmittelbar in Radium verwandelt, erwarten, daß aus einem Gramm Uranium jährlich

$$3{,}7 \cdot 10^{-4} \times 3{,}8 \cdot 10^{-7} = 1{,}37 \cdot 10^{-10}$$

Gramm Radium werden.

Nun sind wir, dank geeigneter Methoden, in der Lage, nicht nur das Vorhandensein einer außerordentlich geringen Radiummenge in einer Substanz nachzuweisen, sondern diese Menge auch mit beträchtlicher Genauigkeit zu messen. Mit Hilfe von Emanationselektroskopen können wir eine Menge von 10^{-12} Gramm Radium noch nachweisen,

1) Rutherford, „Radioactivity", 1. Aufl., S. 333, 1904; 2. Aufl., S. 458, 1905.

2) Sill. Journ., Juli 1906.

3) Phil. Mag., Okt. 1906.

4) Nature, 15. Nov. 1906; 25. Juli 1907.

während wir 10^{-10} Gramm Radium bis auf wenige Prozent genau messen können. Folglich müßte, falls Uranium unmittelbar in Radium überginge, das entstehende Radium in einer anfänglich von Radium vollkommen freien Lösung eines Grammes Uranium im Laufe eines Jahres leicht gemessen werden können, und wenn man ein Kilogramm Uranium verwenden würde, müßte das Entstehen von Radium in einem Tage leicht beobachtet werden können.

Die ersten Versuche, welche zu entscheiden bezweckten, ob in einer Uraniumlösung Radium auftritt, sind von Soddy[1]) angestellt worden. Er verwandte ein Kilogramm Uranylnitrat. Die in käuflichen Uraniumsalzen immer vorhandene geringe Radiummenge wurde zum großen Teil durch Ausfällen einer kleinen Spur Bariumsulfat aus der Lösung beseitigt. Darnach wurde die in der Lösung zurückgebliebene Menge Radium nach der Emanationsmethode in der Weise gemessen, daß Luft durch die Lösung in ein Emanationselektroskop hineinaspiriert wurde. Anfangs ergaben die Beobachtungen keine merkliche Radiumzunahme, späterhin aber wurde ein Anwachsen des Radiumgehaltes bemerkt. Eine ähnliche Beobachtung hat Whetham[2]) gemacht. Zu jener Zeit waren die heutigen genauen Methoden zur Messung kleiner Radiummengen nach der Emanationsmethode noch nicht ausgebildet. Jetzt wissen wir, daß die Aspirationsmethode keine befriedigenden Ergebnisse liefert, weil es sehr schwer ist, mit dieser Methode alle Emanation herauszubefördern. Boltwood hat später gezeigt[3]), daß die beste Methode zur Bestimmung der Emanationsmenge in einer Lösung darin besteht, die Lösung heftig zu kochen und dann die gesammelten Gase in ein evakuiertes Emanationselektroskop zu leiten. Die Ergebnisse von Soddy haben gezeigt, daß die beobachtete Radiumzunahme sehr klein war gegenüber der, welche theoretisch zu erwarten wäre, falls Uranium unmittelbar in Radium überginge. Inzwischen hat nun Boltwood[4]) gleichfalls das Problem angegriffen: Eine Menge von 100 Gramm Uraniumnitrat wurde sorgfältig gereinigt und praktisch alles Radium aus ihr entfernt. Sie wurde dann beiseite gestellt, und in langen Zwischenräumen wurde die vorhandene Radiummenge nach der Emanationsmethode bestimmt. Während des Zeitraumes von einem Jahre wurde keine merkliche Radiumzunahme beobachtet, während

---

1) F. Soddy, Nature, 12. Mai 1904; 19. Jan. 1905; Juni 1905. — Phil. Mag., Juni 1905.

2) Whetham, Nature, 5. Mai 1904; 26. Jan. 1905.

3) Bertram B. Boltwood, Sill. Journ **18**, 379, 1904.

4) Bertram B. Boltwood, Sill. Journ. **20**, 239, 1905.

spätere Beobachtungen, die sich über $2\frac{1}{2}$ Jahre erstreckten, zeigten, daß die Radiumzunahme, falls eine solche überhaupt vorhanden war, sicherlich weniger als 10^{-11} Gramm Radium betrug. Falls sich Uranium unmittelbar in Radium umwandeln würde, so hätte die Zunahme in diesem Zeitraum mehr als tausendmal größer sein müssen als dieser Betrag.

Später haben dann Soddy und Mackenzie[1]) eine Reihe von Beobachtungen über die Radiummenge in solchen Uraniumlösungen gemacht, die mit großer Sorgfalt gereinigt worden waren. Während eines Zeitraumes von 600 Tagen haben sie kein sicheres Anzeichen für eine Zunahme beobachtet. Wenn eine solche überhaupt vorliegt, ist sie sicherlich kleiner als $\frac{1}{1000}$ des theoretischen Wertes.

Die Versuche von Boltwood und von Soddy zeigen also, daß in sorgfältig gereinigten Uraniumlösungen keine sicher nachweisbare Radiumzunahme im Verlaufe eines Jahres oder länger auftritt, und daß die Radiumzunahme, sofern eine solche überhaupt stattfindet, sicherlich nicht größer ist als $\frac{1}{1000}$ des theoretischen Wertes. Wie wir sahen, schloß Soddy aus seinen ersten Versuchen, daß eine langsame Radiumzunahme auftritt. Diese Beobachtung steht nicht notwendig im Widerspruch mit den später von ihm und von Boltwood gemachten Versuchen, denn zwischen den Versuchsbedingungen in beiden Fällen bestanden wesentliche Verschiedenheiten. Bei den ersten Beobachtungen war das Uranium nur teilweise von Radium befreit worden und nicht chemisch gereinigt. Im Lichte neuerer Ergebnisse, die weiter unten erörtert werden sollen, darf eine langsame Radiumzunahme in alten ungereinigten Uraniumlösungen vernunftgemäß erwartet werden.

Der Umstand, daß ein Entstehen von Radium aus Uranium in einem begrenzten Zeitraume nicht beobachtet worden ist, zeigt überzeugend, daß Uranium, oder vielmehr dessen erstes Produkt, Uranium X, sich nicht unmittelbar in Radium verwandelt. Damit ist jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß ein anderes unbekanntes Produkt mit langsam verlaufender Umwandlung zwischen Uranium X und Radium vermittelt. Ist beispielsweise ein Produkt mit einer Periode von 1000 Jahren vorhanden, so wird eine Uraniumlösung, die vollständig von diesem Produkt befreit ist, nur eine sehr geringe Menge Radium im Verlaufe eines Jahres entstehen lassen. Der Grund hierfür ist klar, denn am Ende des Jahres würde die von dem Uranium hervorgebrachte Menge dieser Zwischensubstanz nur $\frac{1}{1400}$ ihres Endbe-

1) Soddy and Mackenzie, Phil. Mag., August 1907.

trages im Gleichgewichtszustande ausmachen. Das Verhältnis, in welchem Radium entstände, würde folglich nur einen kleinen Bruchteil des Wertes ausmachen, der zu erwarten wäre, falls Uranium unmittelbar in Radium überginge.

Die Richtigkeit dieses Gesichtspunktes hat durch eine Reihe wichtiger Versuche, die nach einer anderen Richtung hin angestellt worden waren, eine kräftige Stütze erfahren. Wenn Radium genetisch mit Uranium verbunden ist, so muß die in irgendeinem Material vorhandene Radiummenge immer der Uraniummenge proportional sein. Das muß offenbar der Fall sein, denn die Mineralien sind sehr alt im Vergleich zu der Umwandlungsperiode des Radiums, und folglich muß die in irgendeinem Mineral vorhandene Radiummenge schon längst ihren Gleichgewichtswert erreicht haben. Die Konstanz dieses Verhältnisses ist nur in kompakten Mineralien zu erwarten, wo keine Möglichkeit dafür vorhanden ist, daß Radium oder Uranium infolge der selektiven Wirkung einer Lösung oder anderer in der Natur vorkommender Agenzien entweichen könnte. Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Radiummenge und der Uraniummenge haben unabhängig voneinander Mc Coy[1]), Strutt[2]) und Boltwood[3]) angefaßt. Bei den Versuchen von Mc Coy wurde die Aktivität dünner Schichten radioaktiver uraniumhaltiger Mineralien verglichen. Ein großer Teil der an Uraniummineralien beobachteten Aktivität rührt von dem in ihnen enthaltenen Radium her. Folglich muß, wenn Radium in genetischem Zusammenhange mit Uranium steht, die beobachtete Aktivität dem vorhandenen Uraniumgehalt proportional sein. Es ergab sich, daß dies innerhalb der Versuchsfehlergrenzen der Fall ist. Die Konstanz des beobachteten Verhältnisses würde also darauf hindeuten, daß auch das in Uraniummineralien gefundene Aktinium von Uranium erzeugt ist. Direktere Versuche, welche später von Boltwood angestellt worden sind, haben ergeben, daß dies der Fall ist.

Bei den Versuchen von Strutt und von Boltwood gelangte eine direktere Methode zur Anwendung. Die in Mineralien vorhandene Radiummenge wurde nach der Emanationsmethode bestimmt, während der Prozentgehalt an Uranium durch die chemische Analyse bestimmt wurde. Beide Forscher folgerten, daß der Radiumgehalt in Mineralien dem Uraniumgehalt proportional ist. Die Versuche von Boltwood

1) Mc Coy, Chem. Ber. 1904, S. 2641.

2) Strutt, Nature, 17. März 1904; 7. Juli 1904. — Proc. Roy. Soc. 1905.

3) Boltwood, Nature, 25. Mai 1904. — Phil. Mag., April 1905.

zeigen eine besonders enge Übereinstimmung des Verhältnisses für verschiedene Mineralien mit stark verschiedenem Radiumgehalt und von verschiedener Herkunft und verschiedenem geologischen Alter. Die Schwankungen im Werte dieses Verhältnisses betrugen in den meisten Fällen nur wenige Prozent.

Durch die Versuche ist somit bündig dargetan, daß der in irgendeinem Mineral auf ein Gramm Uranium vorhandene Radiumgehalt eine bestimmte Konstante ist. Der Wert dieser Konstanten ist von mir und Boltwood[1]) nach der Emanationsmethode und von Eve[2]) nach der γ-Strahlenmethode bestimmt worden. Beide Methoden ergeben übereinstimmend, daß sich mit einem Gramm Uranium $3{,}8 \cdot 10^{-7}$ Gramm Radium vergesellschaftet finden. Die Radiummenge ist hier auf eine Radiumprobe bezogen, welche eine Wärmewirkung von 110 Grammkalorien per Gramm und Stunde lieferte und vermutlich nahezu rein ist.

Diese Verwandtschaft zwischen den beiden Elementen Uranium und Radium steht in der Chemie einzig da, denn es ist das erste Mal, daß man die vorhandene Menge des einen Elementes voraussagen kann, wenn man die des andern kennt. Die Konstanz dieses Verhältnisses in allen Mineralien ist ein vollgültiger Beweis dafür, daß Radium aus Uranium erzeugt wird. Sie wirft jedoch kein Licht auf die Frage nach der Existenz von Zwischenprodukten zwischen Uranium X und Radium. Wir haben gesehen, daß reines Uranium selbst anfänglich nicht in meßbaren Mengen zu Radium wird. Es war daher notwendig, das Zwischenprodukt zwischen Uranium und Radium zu suchen, welches unmittelbar in Radium umgewandelt wird. Diese unbekannte Substanz mußte in Uraniummineralien vorhanden sein, doch fehlten alle Anzeichen dafür, ob sie unter der Emission von Strahlen umgewandelt wurde oder nicht. Nach dieser Muttersubstanz hat Boltwood[3]) gesucht. Er stellte einige Versuche an Aktiniumpräparaten an, die aus einem Kilogramm des Minerals Carnotit nach einer besonderen Methode abgeschieden worden waren. Nach einer entsprechenden Behandlung wurde eine Spur Thorium zusammen mit etwas Oxalsäure zugesetzt. Letztere fällte das Aktinium mit dem Thorium zusammen aus. Die Anwesenheit von Aktinium ist leicht durch die charakteristische kurzlebige Emanation festzustellen, welche es aussendet. Eine Lösung dieses Aktiniumpräparates wurde zunächst so weit wie möglich von Radium befreit, und der zurückbleibende Radiumgehalt bestimmt. Nach Verlauf von 193 Tagen

1) Sill. Journ., Juli 1906.
2) Eve, Sill. Journ., Juli 1906.
3) Boltwood, Nature, 15. Nov. 1906.

wurde die Lösung wieder untersucht; sie zeigte jetzt einen Zuwachs von $8{,}5 \cdot 10^{-9}$ Gramm Radium. Berücksichtigt man den Uraniumgehalt in dem Mineral, aus welchem das Aktinium abgeschieden worden war, so erfolgte die Erzeugung von Radium ungefähr in demselben Maße, wie theoretisch zu erwarten wäre, wenn der unmittelbare Vorfahre des Radiums in dem Aktiniumpräparat vorhanden wäre. Wie Boltwood erklärt hat, erschien es wahrscheinlich, daß Aktinium unmittelbar in Radium umgewandelt würde, und daß Aktinium und seine Familie von Zerfallsprodukten zwischen Uranium X und Radium vermittelten.

Die schnelle Erzeugung von Radium in Aktiniumpräparaten wurde durch meine eigenen Versuche[1]) bestätigt. Im Jahre 1904 hatte ich einen Versuch eingeleitet, um zu untersuchen, ob aus Aktinium Radium erzeugt würde. Ich löste ein Gieselsches Aktiniumpräparat in Säure und entfernte aus der Lösung den größten Teil des Radiums durch Ausfällen des Baryums als Sulfat. Der vorhandene Radiumgehalt wurde nach der Emanationsmethode beobachtet; dazu wurde Luft durch die Lösung hindurch aspiriert. Während einer Periode von drei Monaten war keine Zunahme mit Sicherheit zu bemerken. Das Präparat wurde dann beiseite gestellt und aus verschiedenen Gründen erst wieder untersucht, nachdem Boltwood seine Entdeckung veröffentlicht hatte. Eine Prüfung des Präparates ergab, daß in dem inzwischen verflossenen Zeitraum von 2,7 Jahren eine große Zunahme des Radiumgehalts eingetreten war.[2]) Ich begann dann Versuche, um genau zu bestimmen, in welchem Maße die Radiumzunahme erfolgte, und um endgültig festzustellen, ob Aktinium der unmittelbare Vorfahre des Radiums sei. Es lag zunächst ein Einwand gegen die Auffassung vor, daß Aktinium der Erzeuger des Radiums sei. Wenn jedes Atom radioaktiver Materie beim Zerfall ein α-Teilchen aussendet, so müßte das in der Pechblende vorhandene Aktinium nebst seinen Produkten nahezu denselben Anteil zu der gesamten α-Strahlenaktivität des Uraniumminerals beitragen wie das Radium und seine Familie von Produkten. Boltwood hatte jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall wäre, da Aktinium mit seinen Produkten nur etwa ein Viertel der von der Radiumfamilie herrührenden Aktivität besäße. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, mußte man nach dem Vorschlage Boltwoods[3]) notwendig annehmen, daß jedes Atom der verschiedenen Radiumprodukte vier α-Teilchen gegenüber dem einen des Aktiniums aussende. Ich habe zunächst einen Ver-

1) Rutherford, Bakerian Lecture, Phil. Trans. (A), 1904, S. 218.
2) Rutherford, Nature, 17. Jan. 1907.
3) Boltwood, Nature, 3. Jan. 1907.

such angestellt, um festzustellen, ob das Anwachsen des Radiums in Aktiniumlösungen konstant sei. Das in den Aktiniumlösungen ursprünglich vorhandene Radium wurde durch Ausfällen mit Ammoniumsulfid fast vollständig entfernt. Dann wurde die Lösung beiseite gestellt und die vorhandene Radiummenge in kurzen Zwischenräumen untersucht. Es zeigte sich, daß die Schnelligkeit der Radiumerzeugung konstant war, denn der Radiumgehalt der Lösung nahm proportional mit der Zeit zu. Im Verlaufe weiterer Beobachtungen an anderen Lösungen[1]) bemerkte ich, daß die Geschwindigkeit der Erzeugung von Radium nur etwa ein Drittel des Wertes hatte, der ursprünglich für dieselbe Aktiniummenge beobachtet worden war. In einem andern Falle erhielt ich ein Aktiniumpräparat, welches während eines Zeitraumes von 20 Tagen keine merkliche Zunahme an Radium zeigte. Die Entstehung von Radium, falls eine solche überhaupt eintrat, blieb sicherlich unter $^1/_{500}$ des an der ersten Lösung beobachteten Betrages. Diese Ergebnisse führten zu dem Schlusse, daß in dem Aktiniumpräparate eine neue Substanz vorhanden sei, welche sich unmittelbar in Radium verwandelte, und daß Aktinium selbst dabei weiter keine besondere Rolle spielte, als daß die neue Substanz gewöhnlich mit ihm zusammen abgeschieden wurde. Das Fehlen einer Entstehung von Radium in der einen Aktiniumlösung zeigt, daß die neue Substanz sich vom Aktinium hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften unterscheidet und durch geeignete chemische Verfahren vollständig beseitigt werden kann.

Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung wurde weiterhin noch durch den Nachweis dafür bekräftigt, daß das Maß, in welchem Radium für gewöhnlich in Aktiniumpräparaten entsteht, durch Entfernung der Produkte des Aktinium X nicht beeinflußt wird. Außerdem wurde nachgewiesen, daß der aktive Radiumniederschlag, welcher das Endprodukt des Aktiniums enthält, eine merkliche Radiumzunahme aufwies. Die Versuche wurden von Boltwood[2]) mit dem gleichen Ergebnisse wiederholt und erweitert, und zwar an den Aktiniumpräparaten, die er aus Carnotit gewonnen hatte. Boltwood fand, daß in einem Präparate das Radium während eines Zeitraumes von 600 Tagen in konstantem Maße zunahm. Dieses Tempo der Entstehung blieb unbeeinflußt durch die Beseitigung des Radioaktiniums und des Aktinium X aus den Lösungen. Boltwood war nicht imstande, eine Abscheidung des radiumerzeugenden Produktes mit dem von ihm verwandten Reagens,

1) Rutherford, Nature, 6. Juni 1907. — Phil. Mag., Dez. 1907.
2) Boltwood, Nature, 26. Sept. 1907; 10. Okt. 1907.

nämlich Ammoniumsulfid, zu bewerkstelligen; dagegen fand er Natriumthiosulfat wirksam. Er konnte damit den Erzeuger des Radiums vollständig vom Aktinium trennen und eine genügende Menge dieser Substanz erhalten, um ihre radioaktiven Eigenschaften zu untersuchen. Diesem neuen Körper, welcher unmittelbar in Radium umgewandelt wird, hat Boltwood den Namen „Ionium" beigelegt. Er hat die chemischen Eigenschaften des Thoriums und ist von diesem nur schwer vollständig zu trennen. Er sendet α-Strahlen aus, die unter allen bekannten das geringste Durchdringungsvermögen besitzen. Nach der Szintillationsmethode und der elektrischen Methode ergab sich, daß diese Stahlen in einer Luftschicht von etwa 3 cm Dicke absorbiert werden. Die Reichweiten der α-Strahlen aus Uranium und Radium betragen ungefähr 3,5 cm. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der Beobachtung, daß das neue Element, mit Uranium im Gleichgewicht, eine Aktivität von 0,8 der des eigentlichen mit ihm vergesellschafteten Radiums hat. W. Marckwald und Keetman[1]) haben die Abscheidung des Ioniums aus Uraniummineralien nach einer Methode bewerkstelligt, die von der Boltwoodschen etwas abweicht; dabei haben sie die Ergebnisse Boltwoods bestätigt gefunden. Es ist noch nicht genügend Zeit verflossen, um Beobachtungen über die Änderung der Aktivität des Ioniums mit der Zeit zu machen. Wir werden weiter unten sehen, daß, wenn es eine einfache Substanz ist, Gründe zu der Annahme vorhanden sind, daß es eine Umwandlungsperiode hat, die mit der des eigentlichen Radiums vergleichbar ist.

Die Voraussagungen der Umwandlungstheorie sind in schlagender Weise bestätigt worden. Radium ist ein Element, daß sich verwandelt und fortwährend durch die Umwandlung eines anderen Elements, des Ioniums, erzeugt wird. Dieses wiederum entsteht aus der Umwandlung des Uraniums. Uranium hat eine so lange Umwandlungsperiode, vermutlich ungefähr 5000 Millionen Jahre, daß es für den Augenblick nicht Erfolg verspricht, einen noch früheren Vorfahren des Radiums zu suchen. Die Stellung des Radiums in der Umwandlungsreihe des Uraniums ist in nachfolgender Zeichnung dargestellt, in welcher die Perioden der einzelnen Produkte unter ihren Namen angegeben sind.

Alle einschlägigen Versuche stimmen somit gut überein.

Reines Uranium ergibt keine merkliche Radiumzunahme in begrenzter Zeit, da eine andere Substanz von langer Umwandlungsperiode,

1) W. Marckwald und Keetman, Chem. Ber. 51, 49, 1908.

Uranium	Uranium X	Ionium	Radium
$5 \cdot 10^9$ Jahre	22 Tage	?	1900 Jahre.
$\cdot\,\alpha$	$\cdot\,\beta$	$\cdot\,\alpha$	$\cdot\,\alpha$

„Ionium“, zwischen ihnen steht. Die Radiummenge und ebenso die Ioniummenge sind beide der Uraniummenge in einem Mineral proportional, da Uranium mit beiden genetisch verbunden ist.[1])

Ein sehr interessantes Schlaglicht werfen auf dieses Problem einige neuere Beobachtungen von Hahn.[2]) Wir haben allen Grund zu der Annahme, daß Thorium und Uranium vom radioaktiven Gesichtspunkt aus vollkommen unabhängige Elemente sind; Hahn hat indessen gefunden, daß eine beständige Radiumzunahme in Thoriumpräparaten erfolgt, die anfangs von Radium frei waren. Bei Untersuchung käuflicher Thoriumpräparate fand er ferner, daß der vorhandene Radiumgehalt dem Alter des Präparates proportional war. Hahn hat diese Beobachtungen in sehr einfacher Weise erklärt. Ein großer Teil des käuflichen Thoriums ist aus Monazitsand hergestellt, welcher eine kleine Spur Uranium, etwa 0,3 v. H., enthält und, wie Boltwood gezeigt hat, auch die entsprechende Menge Radium. Nun haben wir gesehen, daß Boltwood am Ionium chemische Eigenschaften gefunden hat, die denen des Thoriums sehr nahe verwandt sind. Bei den Methoden zur fabrikmäßigen Abtrennung des Thoriums aus dem Monazitsand wird das Ionium mit ihm zusammen ausgeschieden. Das Ionium in den Thoriumpräparaten, und nicht das Thorium selbst gibt die Veranlassung zu dem beobachteten Entstehen von Radium. Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung wurde durch den Nachweis bestätigt, daß das Produkt des Thoriums, das Radiothorium, keine Entstehung von Radium aufwies. Dieses Produkt war chemisch frei von Ionium und erzeugte folglich

1) Einstweilen deutet nichts darauf hin, daß Aktinium in irgendwelcher direkten radioaktiven Verbindung mit Radium steht. Boltwood hat gefunden, daß der Aktiniumgehalt in verschiedenen Mineralien dem Uraniumgehalt proportional ist. Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, daß das Aktinium in genetischer Verbindung mit dem Uranium steht. Seine richtige Stellung im Schema der Umwandlungsformen des Uraniums ist noch eine offene Frage.

2) Hahn, Nature **77**, 30—31, 1907 (14. Nov.). — Chem. Ber. **40**, 4415, 1907.

kein Radium. Eine weitere Bestätigung für diese Erklärung lieferte der Nachweis, daß die auf Grund der verfügbaren rohen Zahlen berechnete Periode des Radiums ungefähr von der richtigen Größe war.

Es ist sehr lehrreich zu bemerken, wie gelegen diese Entdeckung der Entstehung von Radium in Thoriumpräparaten erfolgte. Wenn die Entdeckung, wie es leicht der Fall hätte sein können, einige Jahre früher gemacht worden wäre, so würde sie vermutlich das Problem arg verwirrt und die richtige Erklärung der Abstammung des Radiums verzögert haben.

Um die Kette der experimentellen Beweise zu schließen, ist noch der Nachweis erforderlich, daß Uranium Ionium erzeugt, und daß anfänglich radiumfreies Uranium im Laufe der Jahre ein Anwachsen von Radium aufweisen wird. Es dürfte lehrreich sein, auf Grund der uns zur Verfügung stehenden Daten die wahrscheinliche Umwandlungsperiode des Ioniums zu berechnen, da von dieser die Möglichkeit abhängt, innerhalb einer begrenzten Zeit die Erzeugung von Ionium und das Auftreten von Radium in Uraniumlösungen nachzuweisen.

Es seien P_0, Q_0, R_0 die Anzahl der Atome Uranium, Ionium und Radium, wenn sie in dem Mineral im Gleichgewicht sind, λ_1, λ_2, λ_3 ihre einzelnen Umwandlungskonstanten. Es folgt, daß

$$\lambda_1 P_0 = \lambda_2 Q_0 = \lambda_3 R_0$$

sein muß. Für die Rechnung können wir ohne merklichen Fehler das kurzlebige Produkt Uranium X unberücksichtigt lassen und annehmen, daß sich Uranium unmittelbar in Ionium und Ionium unmittelbar in Radium verwandle. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Periode des Uraniums im Vergleich zu der des Ioniums oder des Radiums sehr lang sei. Die Anzahl Q der Atome Ionium, die aus einer Menge P_0 reinen Uraniums in einer gegenüber der Periode des Ioniums oder des Radiums sehr kurzen Zeit t gebildet werden, ist $\lambda_1 P_0 t$. Die in der kurzen Zeit dt erzeugte Radiummenge ist nun $\lambda_2 Q dt$, folglich ist die in dem Zeitraum gebildete Radiummenge R gegeben durch die Gleichung:

$$R = \int_0^t \lambda_1 \lambda_2 P_0 \, t \, dt = \frac{1}{2} \lambda_1 \lambda_2 P_0 t^2 = \frac{1}{2} \lambda_2 \lambda_3 R_0 t^2.$$

Folglich wird die gebildete Radiummenge anfänglich proportional dem Quadrate der Zeit zunehmen.

Wir können leicht einen unteren Grenzwert für die Periode des Ioniums aus den Versuchsdaten berechnen. Boltwood fand, daß in 100 Gramm Uraniumnitrat, die ungefähr 50 Gramm reinen Uraniums

entsprachen, die Bildung von Radium jedenfalls nicht mehr betrug als 10^{-11} Gramm in 2,5 Jahren. Nun ist die Gleichgewichtsmenge R_0 des Radiums, die 50 Gramm Uranium entspricht, $50 \cdot 3{,}84 \cdot 10^{-7}$ Gramm. Nehmen wir als Zeiteinheit ein Jahr, so ist λ_3, die Konstante des Radiums, gleich $3{,}7 \cdot 10^{-4}$. Setzen wir diese Werte

$$R = 10^{-11},$$
$$\lambda_3 = 3{,}7 \cdot 10^{-4},$$
$$R_0 = 1{,}92 \cdot 10^{-5},$$
$$t = 2{,}5$$

in die Gleichung ein, so sehen wir, daß λ_2 nicht kleiner ist als $4{,}6 \cdot 10^{-4}$, das heißt, die Periode des Ioniums beträgt nicht weniger als 1500 Jahre. Dies ist die niedrigste Schätzung des Wertes. Die tatsächliche Periode mag sich schließlich als viel länger erweisen.

Da der Radiumgehalt im Uranium proportional dem Quadrat der Zeit zunimmt, so kann eine Bildung von Radium, die nach einem Jahre unnachweisbar ist, nach Verlauf von 10 Jahren sehr wohl im Bereich der Meßbarkeit liegen.

Die Periode des Radiums.

Es dürfte von Interesse sein, die Einzelheiten der Methode zu betrachten, welche Boltwood angewandt hat, um die Umwandlungsperiode des Radiums durch direkte Versuche zu bestimmen. Auf den ersten Blick erscheint es einigermaßen überraschend, daß die Periode einer sich so langsam umwandelnden Substanz wie Radium aus Beobachtungen abgeleitet werden kann, die sich nur über wenige Monate erstrecken. In dem Mineral, wo Radium mit seinem Vater Ionium im Gleichgewicht ist, muß die Geschwindigkeit der Bildung frischen Radiums aus Ionium sehr nahezu dem Betrage der Umwandlung des vorhandenen Radiums gleich sein. Es sei Q die in dem Mineral vorhandene Radiummenge, gemessen nach der Emanationsmethode an der Bewegung des Goldblättchens eines Elektroskops. Wenn nun alles Ionium durch chemische Verfahren isoliert ist, wird es sofort anfangen, zu Radium zu werden, und zwar in dem Maße wie vor der Trennung in dem Mineral. Diese Bildungsgeschwindigkeit ist, wie wir gesehen haben, während einer Periode von mehreren Jahren praktisch konstant und wird an der Bewegung des Goldblättchens desselben Elektroskops wie zuvor gemessen. Da die Bildungsgeschwindigkeit q gleich der Umwandlungsgeschwindigkeit λR des Radiums ist, so ist

$$\lambda = \frac{q}{R}.$$

Da q und R in Angaben desselben Instruments ausgedrückt sind, so ist λ bekannt. Auf diese Weise fand Boltwood für λ einen Wert von ungefähr $3{,}7 \cdot 10^{-4}$/Jahr und demgemäß für die Periode des Radiums ungefähr 1900 Jahre. Das Ergebnis ist unabhängig von allen Fragen nach der Reinheit der Radiumpräparate, wie sie bei meinen früheren Berechnungen der vermutlichen Periode des Radiums mitspielten. Die von Boltwood gefundene Periode ist nicht sehr verschieden von der Periode von 2600 Jahren, die ich auf Grund der Annahme berechnet habe, daß das α-Teilchen ein Heliumatom ist, das eine Ionenladung trägt.

Ramsay und Cameron[1]) haben kürzlich, gestützt auf Messungen des Volumens der Emanation, die Periode des Radiums zu 236 Jahren berechnet. Diese Periode ist von einer ganz anderen Größenordnung als die von Boltwood bestimmte und läßt sich unmöglich mit den sonstigen radioaktiven Daten in Einklang bringen. Es bedarf weiterer Messungen über das Volumen der reinen Emanation, um zu entscheiden, ob die große Verschiedenheit zwischen den nach den beiden Versuchsmethoden bestimmten Werten der Periode nur scheinbar oder reell ist.

1) Ramsay and Cameron, Trans. Chem. Soc. **91**, 1266, 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. April 1908.)

Stand der experimentellen Forschung über galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte.

Von H. Zahn.

Literatur.

W. G. Adams, Phil. Mag. (5) **1**, 153, 1876.
L. Amaduzzi u. L. Leone, R. Acc. dei Lincei (5) **9**, 252, 1900.
A. Amerio, Nuov. Cim. (5) **1**, 342, 1901.
E. Aschkinaß, Phys. Zeitschr. **4**, 206, 1903.
E. van Aubel, L'Electricien, p. 18 sep. 1889; Journ. de Phys. (3) **1**, 424, 1892; Arch. des Sciences phys. et nat. **33**, 222, 1895; Journ. de Phys. **7**, 408, 1898; C. R. **135**, 786, 1902; C. R. **136**, 1131, 1903; Phys. Zeitschrift **4**, 617, 1903; Phys. Rev. **16**, 60, 1903.

F. **Auerbach**, Wied. Ann. **5**, 298, 1879.
P. **Bachmetjew**, Wied. Ann. **43**, 723, 1891.
H. **Bagard**, C. R. **122**, 77, 1896; Nuov. Cim. p. 383, 1896; Journ. de Phys. (3) **5**, 499, 1896.
W. C. **Baker**, Phil. Mag. **4**, 72, 1902.
C. **Bamberger**, Diss. Berlin, 1901.
Guy **Barlow**, Proc. Roy. Soc. **71**, 30, 1902; Ann. d. Phys. **12**, 897, 1903.
A. **Battelli**, Atti dell. Acc. di Torino **21**, 551, 1886.
J. C. **Beattie**, Proc. Edinb. **20**, 493, 1895; Proc. Edinb. **21**, 146, 1896; Trans. Roy. Soc. Edinb. (1) **38**, 225 u. 241, 1896.
W. v. **Beetz**, Pogg. Ann. **128**, 202, 1866.
Sh. **Bidwell**, Phil. Mag. (5) **17**, 157 u. 250, 1884; Proc. Roy. Soc. **36**, 341, 1884.
V. J. **Blyth**, Phil. Mag. (6) **5**, 529, 1903.
L. **Boltzmann**, Wien. Ber. (2) **94**, 644, 1886.
H. **Buisson**, C. R. **126**, 462, 1898.
M. **Cantone**, Atti Lincei (5) **1**, 1. Sem. 424, 1892
C. **Carpini**, Phys. Zeitschr. **5**, 819, 1904.
T. **Chiavassa**, Nuov. Cim. (4) **6**, 296, 1897.
C. D. **Child**, Phys. Rev. **18**, 370, 1904.
O. **Chwolson**, Carls Rep. **13**, 230, 1877.
A. L. **Clough** u. E. H. **Hall**, Proc. Amer. Acad. Art and Science 189, 1893.
Th. **Des Coudres**, Verh. d. Phys. Ges. Berlin **10**, 50, 1891; Phys. Zeitschrift **2**, 586, 1901.
R. **Defregger**, Wied. Ann. **63**, 97, 1897.
R. **Dongier**, Soc. franç. de Phys. **188**, 3, 1903.
F. G. **Donnan**, Phil. Mag. (5) **46**, 465, 1898.
P. **Drude** u. W. **Nernst**, Wied. Ann. **42**, 568, 1891.
E. **Edlund**, Beibl. 614, 1881.
W. **Eichhorn**, Ann. d. Phys. **3**, 20, 1900.
A. v. **Ettingshausen**, Wien. Ber. **94**, (2) 808, 1886; Wien. Ber. **95**, (2) 714, 1887; Wied. Ann. **31**, 737, 1887; Wied. Ann. **33**, 126, 1888; Wied. Ann. **33**, 129, 1888.
A. v. **Ettingshausen** u. W. **Nernst**, Wien. Ber. **94**, (2) 560, 1886; Wied. Ann. **29**, 343, 1886; Wied. Ann. **33**, 474, 1888.
E. **van Everdingen jun.**, Com. Phys. Lab. Leyden No. 26; Diss. Leyden 1897; Com. Phys. Lab. Leyden No. 37 u. 40; Com. Phys. Lab. Leyden No. 42 u. 48; Com. Phys. Lab. Leyden No. 58; Com. Phys. Leyden No. 53; Phys. Zeitschr. **2**, 585, 1901; Com. Phys. Lab. Leyden No. 63; Com. Phys. Lab. Leyden No. 72; Com. Phys. Lab. Leyden Suppl. No. 2 zu No. 61—72; Com. Phys. Lab. Leyden No. 61.
G. **Faé**, Nuov. Cim. **21**, 54, 1887; Nuov. Cim. **23**, 169, 1887; Lum. électr. **25**, 630, 1887.
J. A. **Fleming** u. J. **Dewar**, Proc. Roy. Soc. **60**, 425, 1896.
F. **Florio**, Nuov. Cim. (4) **4**, 106, 1896.
E. **Fossati**, Riv. scient. industr. p. 21 sep. 1889.
R. **Gans**, Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

A. Garbasso, Atti di Torino **26**, 565, 1891.
D. Goldhammer, Wied. Ann. **31**, 360, 1887; Wied. Ann. **31**, 370, 1887; Wied. Ann. **36**, 804, 1889.
A. Gray and E. T. Jones, Proc. Roy. Soc. **67**, 208, 1900.
A. Griffiths, Phil. Mag. **39**, 229, 1895.
G. T. Grimaldi, Rend. R. Acc. dei Lincei **3**, 134, 1887; Nuov. Cim. (3) **22**, 7, 1887; Atti della R. Acc. dei Lincei **4**, 132, 1888; Atti della R. Acc. dei Lincei **4**, 353, 1888; Atti della R. Acc. dei Lincei (4) Rendic. **5**, 28, 1889; Atti della R. Acc. dei Lincei Mem. (4) **5**, 37, 1889.
E. H. Hall, Amer. Journ. of Math. **2**, 287, 1879; Phil. Mag. (5), 136, 1880; Sill. Journ. (3) **20**, 161, 1880; Phil. Mag. (5) **9**, 225, 1880; Phil. Mag. (5) **10**, 1880; Phil. Mag. (5) **11**, 157, 1881; Phil. Mag. (5) **15**, 341, 1883; Sill. Journ. (3) **36**, 131, 1888.
R. Heilbrun, Ann. d. Phys. **15**, 988, 1904.
J. B. Henderson, Wied. Ann. **53**, 912, 1894.
J. Hopkinson, Phil. Mag. (5) **10**, 430, 1880.
L. Houllevigue, Ann. de Chim. et de Phys. (7) **7**, 495, 1896.
R. Hurion, C. R. **98**, 1257, 1884; C. R. **100**, 348, 1885.
F. B. Jewett, Phys. Rev. **16**, 51, 1903.
Th. C. Mc. Kay, Beibl. **1**, 1170, 1905.
C. G. Knott, Boltzmann-Festschrift, 333, 1904; Edinb. Trans. **40**, 535, 1902.
C. G. Knott and P. Ross, Edinb. Proc. **24**, 501, 1903.
D. Korda, C. R. **128**, 418, 1899; Journ. de Phys. (4) **1**, 307, 1902.
A. Kundt, Wied. Ann. **49**, 257, 1893.
A. Lafay, C. R. **136**, 1308, 1903.
A. Lebret, Com. Phys. Lab. Leyden, No. 15; Com. Phys. Lab. Leyden, No. 19.
A. Leduc, C. R. **98**, 673, 1884; C. R. **102**, 358, 1886; C. R. **104**, 1783, 1887; Lum. électr. **28**, 422, 1888; C. R. **110**, 130, 1890; C. R. **111**, 737, 1890.
Ph. Lenard, Wied. Ann. **39**, 619, 1890.
Ph. Lenard und J. L. Howard, E. T. Z. **9**, 340, 1888.
M. G. Lloyd, Diss. Philadelphia 1900; Sill. Journ. **12**, 57, 1901.
E. Lommel, Wied. Ann. **47**, 766, 1892; Wied. Ann. **48**, 462, 1893.
H. A. Lorentz, Arch. Neerl. **19**, 123, 1887.
L. Lownds, Ann. d. Phys. **4**, 776, 1901; Ann. d. Phys. **6**, 146, 1901; Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 3, 1901; Ann. d. Phys. **9**, 677, 1902; Phil. Mag. (6) **5**, 141, 1903.
G. de Lucchi, Atti del R. Ist. Ven. **8**, 17, 1882.
E. Mach, Rep. d. Phys. **6**, 10, 1870.
A. M. Mayer, Sill. J. (3) **1**, 17, 1871.
G. Moreau, C. R. **130**, 122, 412, 562, 1900; Journ. d. Phys. **9**, 497, 1900; C. R. **130**, 122, 1900; Journ. d. Phys. **10**, 478, 1901; Journ. d. Phys. **10**, 685, 1901; C. R. **135**, 1326, 1902.
P. Moretto, Phys. Zeitschr. **1**, 372, 1900; Nuov. Cim. (5) **3**, 80, 1902.
Naccari u. Bellati, Nuov. Cim. (3) **1**, 72 u. 107, 1877.
W. Nernst, Wied. Ann. **31**, 760, 1887.
J. Paktowsky, Beibl. 202, 1883.

J. Patterson, Cambridge Proc. (2) **9**, 118, 1901; Phil. Mag. (6) **3**, 643, 1902; Phil. Mag. (6) **4**, 652, 1902.
H. A. Righi, Acc. dei Lincei Trasunti (3) **7**, 4, 1883; Nuov. Cim. (3) **15**, 1884; Atti R. Acc. dei Lincei (3) **8**, 331, 1884; Atti R. Acc. dei Lincei (3) **8**, 307, 1884; C. R. **105**, 168, 1887; Atti d. R. Acc. **3**, 6, 1887; Mem. d. R. Acc. dei Lincei **4**, 1 sep. 1888; Phil. Mag. (6) **6**, 725, 1903.
A. Roiti, Journ. d. Phys. (2) **2**, 513, 1883; Atti d. R. Acc. dei Lincei (3) **12**, 10, 1882.
H. A. Rowland, Phil. Mag. (5), 432, 1880.
A. Sadowsky, Phil. Mag. **39**, 377, 1895.
G. Sagnac, Journ. d. Phys. (4) **1**, 237, 1902.
G. Schmaltz, Ann. d. Phys. **16**, 398, 1905.
E. Schnorr von Carolsfeld, Diss. München, 1904.
A. Schweitzer, Diss. Zürich, 1900.
G. C. Simpson, Phil. Mag. (6) **2**, 300, 1901; Phil. Mag. (6) **4**, 554, 1902.
G. Spadavecchia, Nuov. Cim. (4) **9**, 432, 1899; Nuov. Cim. (4) **10**, 161, 1899.
J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **3**, 353, 1902.
W. Thomson, Math. a. Phys. Pap. **2**, 307.
H. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **27**, 109, 1878; Phil. Mag. (5) **17**, 400, 1884; Phil. Mag. (5) **25**, 285, 1888.
H. Rausch von Traubenberg, Ann. d. Phys. **17**, 78, 1905.
J. Trowbridge and C. B. Penrose, Proc. Amer. Acc. 210, 1883.
R. Wachsmuth u. C. Bamberger, Phys. Zeitschr. **1**, 127, 1899.
W. E. Williams, Phil. Mag. **4**, 430, 1902; Phil. Mag. (6) **6**, 693, 1903; Phil. Mag. **9**, 77, 1905.
H. A. Wilson, Cambridge Proc. (4) **11**, 249, 1902; Cambridge Proc. (4) **11**, 391, 1902.
B. Wolff, Diss. Würzburg, 1897.
G. v. Wyß, Wied. Ann. **36**, 447, 1889.
E. Yamaguchi, Ann. d. Phys. **1**, 214, 1900.
Gg. H. Zahn, Wied. Ann. **42**, 351, 1891.
H. Zahn, Ann. d. Phys. **14**, 886, 1904; Ann. d. Phys. **16**, 148, 1905; Ann. d. Phys. **23**, 131, 1907.
H. Zahn u. H. Schmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 98, 1907.

Mit der Bezeichnung „galvanomagnetische [1]) und thermomagnetische Effekte“ faßt man eine Gruppe von Erscheinungen zusammen, die man im Magnetfelde an Metallen — und teilweise an Gasen [2]) — beobachtet, wenn dieselben von einem elektrischen bezw. Wärmestrom durchflossen werden.

1) Ursprünglich bezog sich die Bezeichnung „galvanomagnetischer Effekt“ nur auf eine spezielle Erscheinung. In neueren Arbeiten werden jedoch alle im Feld auftretenden Effekte bei einer vom elektrischen Strom durchflossenen Platte als galvanomagnetische bezeichnet.

2) Diese sind nicht in dem vorliegenden Referat behandelt.

Man unterscheidet Transversal- und Longitudinaleffekte. Dabei versteht man unter ersteren diejenigen Erscheinungen, die im Metall senkrecht zur Feld- und Stromrichtung auftreten; sie ändern ihren Sinn bei der Umkehr von Feld bezw. Strom. Die Longitudinaleffekte erfolgen in der Stromrichtung; sie sind von der Richtung des Feldes unabhängig. Zur Beobachtung der Transversaleffekte sind flächenhafte Körper am günstigsten, es ist daher die Plattenform fast ausschließlich angewendet worden; die Longitudinaleffekte sind sowohl in plattenförmigen wie in zylindrischen Leitern untersucht worden. Bezüglich der Orientierung des Feldes gegen Platte und Strom sind drei wesentliche Fälle zu unterscheiden:

1. Die Kraftlinien stehen senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zur Plattenebene. Es treten Transversal- und Longitudinaleffekte auf.

2. Die Kraftlinien stehen senkrecht zur Stromrichtung und sind parallel zur Plattenebene, d. h. die Platte ist um 90^0 gegen Fall 1 gedreht, die Transversaleffekte erfolgen jetzt senkrecht zur Plattenebene. Prinzipiell ist dieser Fall mit dem ersten identisch; es treten aber Verschiedenheiten auf, wenn die Suszeptibilität des Plattenmaterials groß ist. Denn dort ist der Entmagnetisierungsfaktor sehr groß, hier sehr klein.

3. Die Kraftlinien sind parallel zur Stromrichtung und zur Plattenebene. Es sind nur Longitudinaleffekte möglich.

Weitaus die Mehrzahl aller vorliegenden Messungen beziehen sich auf den ersten Fall. Im folgenden sei daher stets dieser Fall vorausgesetzt, sofern dies nicht ausdrücklich anders bemerkt ist.

Beschreibung und Vorzeichen der Effekte.

Eine rechteckige Metallplatte befinde sich zwischen den Polen eines Elektromagneten, so daß die Plattenebene den Polflächen parallel ist; sie werde in der Längsrichtung von einem elektrischen Strom — Primärstrom — durchflossen. An zwei gegenüberliegenden äquipotentiellen Punkten der Längsseiten seien Drähte befestigt, die zu einem Galvanometer führen. Wird das Feld erregt, so zeigt das Galvanometer einen Dauerausschlag — Sekundär- oder Hallstrom —, der beim Kommutieren des Feldes bezw. des Primärstroms mit umkehrt. Dies ist der bekannte, von Hall entdeckte und nach ihm benannte Halleffekt. Es tritt also eine Potentialdifferenz der Plattenränder im Felde auf — transversale galvanomagnetische Potentialdifferenz — die man sich durch eine Drehung der Äquipotentiallinien in der Platte hervorgerufen denken kann. Erfolgt die Drehung bei dem untersuchten Metall im

Sinne des das Magnetfeld erzeugenden Stroms, so bezeichnet sie Hall als positiv, sonst als negativ.

Ersetzt man in dem vorstehend beschriebenen Fall die Drähte durch Thermoelemente, so zeigt nach Erregung des Feldes das eine Thermoelement eine Temperaturerhöhung, das andere eine ebenso große Erniedrigung an. Diese transversale galvanomagnetische Temperaturdifferenz ist von v. Ettingshausen entdeckt worden; auch sie tritt bei verschiedenen Metallen in verschiedenem Sinne auf. Gelangt man von der Eintrittsstelle des Primärstroms in die Platte zum wärmeren Plattenrand im Sinne des das Feld erzeugenden Stroms, so bezeichnet man nach v. Ettingshausen den Effekt als positiv.

Bringt man auf der stromdurchflossenen Platte auf zwei Punkten einer Stromlinie, also in der Längsrichtung, zwei Elektroden an, die zu einem Galvanometer führen, so beobachtet man nach Erregung des Feldes eine Änderung der bestehenden Potentialdifferenz, longitudinale galvanomagnetische Potentialdifferenz. Dieselbe ist, wie alle Longitudinaleffekte, unabhängig von der Richtung des Feldes. Da ihre Größe der Primärstromstärke proportional gefunden wird, kann man sie auch als Widerstandsänderung auffassen.

Ersetzt man auch hier wieder die Drähte durch Thermoelemente, so erhält man die longitudinale galvanomagnetische Temperaturdifferenz, die je nach dem Metall verschiedene Richtung haben kann, d. h. das entstehende Temperaturgefälle kann dem bestehenden Potentialgefälle gleich oder entgegengerichtet sein.

Den beschriebenen Erscheinungen entsprechen vier genau analoge, wenn die Platte statt von einem elektrischen, von einem Wärmestrom durchflossen wird.

Die transversale thermomagnetische Potentialdifferenz, von v. Ettingshausen und Nernst entdeckt, wird bei einem Metalle als positiv bezeichnet, wenn man von der Eintrittsstelle des Wärmestroms in die Platte zur Eintrittsstelle des erzeugten elektrischen Querstroms in die Platte — d. h. zum negativen Plattenrand — in Richtung des Feldstroms gelangt. Der Effekt kann als eine Art Umkehrung der transversalen galvanomagnetischen Temperaturdifferenz betrachtet werden.

Die transversale thermomagnetische Temperaturdifferenz, die gleichzeitig von Righi und Leduc gefunden wurde, läßt sich als Drehung der Isothermallinien auffassen. Man bezeichnet wie beim Halleffekt die Drehung als positiv, wenn sie im Sinne des das Feld erregenden Stroms erfolgt.

Auch eine longitudinale thermomagnetische Potentialdifferenz tritt

auf, d. h. durch das Feld entsteht in Längsrichtung der Platte ein Potentialgefälle, das je nach dem Metall dem herrschenden Temperaturgefälle gleich- oder entgegenläuft.

Die longitudinale thermomagnetische Temperaturdifferenz kann als Beeinflussung des Wärmeleitvermögens durch das Magnetfeld betrachtet werden. Sie ist mit Sicherheit nur im Sinne einer Abnahme des Leitvermögens beobachtet worden.

Zur besseren Übersicht der Erscheinungen[1]) diene das nachstehende Schema.

Galvanomagnetisch		Thermomagnetisch	
Transversal	Longitudinal	Transversal	Longitudinal
Potentialdifferenz R (Drehung der Äquipotentiallinien) (Halleffekt)	Potentialdifferenz (Änderung des elektrischen Leitvermögens)	Potentialdifferenz Q (vielfach als Nernsteffekt bezeichnet)	Potentialdifferenz
Temperaturdifferenz P (Ettingshauseneffekt)	Temperaturdifferenz	Temperaturdifferenz S (Drehung der Isothermen) (Leduceffekt)	Temperaturdifferenz (Änderung des thermischen Leitvermögens)

Den Transversaleffekten sind die Buchstaben R, P, Q, S beigefügt, mit denen die Metallkonstanten bezeichnet werden. Sie sind ausgedrückt durch die Beziehungen:

$$R = \frac{E\delta}{\mathfrak{H} J} \qquad P = -\frac{\triangle T\delta}{\mathfrak{H} J}$$

$$Q = -\frac{E\delta x}{\mathfrak{H} A} = \frac{E}{\mathfrak{H}\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\beta} \qquad S = -\frac{\triangle T\delta x}{\mathfrak{H} A} = \frac{\triangle T}{\mathfrak{H}\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\beta}.$$

Hierin bedeuten E und $\triangle T$ die an den Rändern auftretenden Potential- bezw. Temperaturdifferenzen, δ und β die Plattendicke und

1) Die acht Effekte sind prinzipiell für jedes Metall zu erwarten; in ihrer Gesamtheit sind sie jedoch nur bei Wismut beobachtet worden. Mit diesen Effekten stehen, zumal vom Standpunkte der Elektronentheorie aus, noch andere Erscheinungen im Felde in verwandtem Zusammenhang, so die — noch nicht einwandfrei festgestellte — Beeinflussung der Thermokraft, des Peltiereffekts, ferner die elektromotorische Kraft der Magnetisierung. Diese Vorgänge, die sich bei Kombination mehrerer Metalle, bezw. teilweise außerhalb des Feldes abspielen, sind in dem vorliegenden Referat nicht aufgenommen.

-breite, $\mathfrak{H}$ die Stärke des Magnetfeldes, J die Stärke des primären elektrischen Stroms, $A = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}$ die Stärke des primären Wärmestroms, wobei $\varkappa$ das thermische Leitvermögen, $\frac{\partial T}{\partial x}$ das Temperaturgefälle in Längsrichtung der Platte ist.

Wenn man die Gleichungen in der obigen Form anwendet, so ist dabei die Annahme gemacht, daß die beobachteten Potential- und Temperaturdifferenzen bei sonst festgehaltenen Versuchsbedingungen der Feldstärke proportional sind. Dies trifft wohl bei der Mehrzahl der Metalle zu, wenngleich Messungen in größerem Bereich nur bei wenig Metallen vorliegen. So hat Baker für Gold R unabhängig von $\mathfrak{H}$ gefunden in einem Bereich von 12 bis 1100 Gauß; zusammen mit älteren Beobachtungen von Kundt erstreckt sich dieser Bereich bis zu 21 000 Gauß. R — und ebensowenig P, Q, S — ergibt sich aber nicht unabhängig von der Feldstärke bei den ferromagnetischen Metallen sowie bei Wismut. Nach Kundt ist bei den ferromagnetischen Metallen R unabhängig von der Magnetisierung der Platte. Da die anderen Koeffizienten eine gleiche Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$ zeigen wie R, sind auch sie von der Magnetisierung unabhängig. Für Wismut hat sich jedoch bisher keine bestimmte Gesetzmäßigkeit ergeben. Vielfach werden daher die Gleichungen anders geschrieben, so

$$r = R\mathfrak{H} = \frac{E\delta}{J}; \qquad m = Q\mathfrak{H} = \frac{E}{\beta \frac{\partial T}{\partial x}};$$

doch dürfte durch diese Schreibweise nichts gewonnen sein.

Hingegen ergeben sich die vier Koeffizienten innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit — exakte Messungen sind nur für R möglich — unabhängig von Stromstärke und Plattendimensionen. Abweichungen treten erst auf, wenn die Plattendicke in die Größenordnung der Lichtwellenlängen kommt.

Was die Longitudinaleffekte betrifft, so sind dieselben, wie leicht einzusehen ist, von den Dimensionen unabhängig, solange dieselben nicht ebenfalls sehr klein werden. Die longitudinal auftretenden Potential- und Temperaturdifferenzen sind den primären Stromstärken proportional; man sollte ferner erwarten, daß sie dem Quadrate der Feldstärke bezw. Magnetisierung proportional seien, da die Effekte von der Feldrichtung unabhängig sind. Teilweise scheint dies für einige Effekte der Fall zu sein, jedenfalls aber trifft es nicht bei allen Metallen zu.

Im folgenden sollen zunächst die acht Effekte gesondert behandelt werden, d. h. es sollen ihre Messung, ferner ihre Größe bei verschiedenen Metallen, deren Abhängigkeit von Reinheit und Struktur der Metalle, sowie von der Temperatur besprochen werden.

§ 1.

Der transversale galvanomagnetische Potentialeffekt besteht, wie schon erwähnt, in einer Drehung der Äquipotentiallinien; der Drehungswinkel φ hängt mit dem Rotationskoeffizienten R, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, zusammen durch die Beziehung tang $\varphi = R\mathfrak{H}/\varrho$, worin ϱ den spezifischen Widerstand des Metalls im Felde bedeutet. Die Strömungslinien hingegen sind nicht gedreht, sondern schließen mit den Äquipotentiallinien jetzt den Winkel $\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)$ ein.

Zur Messung des Halleffekts sind verschiedene Methoden angewandt worden. Die ursprünglich von Hall angegebene besteht darin, daß an der Platte, in der die Stromlinien durch geeignete Primärelektroden möglichst parallel gemacht sind, zwei äquipotentielle Punkte der Längsseiten durch ein Galvanometer — vorteilhaft von kleinem Widerstand — verbunden werden. Da es im allgemeinen schwer ist, zwei genau äquipotentielle Punkte zu treffen, so wird vielfach die zwischen den Hallelektroden ohne Feld bestehende Potentialdifferenz kompensiert. Prinzipiell ist es, wie v. Everdingen zeigt, unzulässig, durch Abzweigen vom Primärstrom zu kompensieren; denn falls gleichzeitig im Felde Widerstandsänderung auftritt, so beeinflußt dies die Kompensation. Dieser Umstand wirkt zwar auf den mittleren Halleffekt, d. h. den Wert für R, der sich aus Mittelnehmen der Werte bei verschiedenen Feld- und Stromrichtungen ergibt, nicht ein, wohl aber fälscht er die Erscheinung der später zu besprechenden Dissymmetrie des Halleffekts.

Eine Modifikation des Hallschen Verfahrens ist die von Lebret und v. Everdingen ausgearbeitete Methode. Der Hallstrom durchfließt ein Spulenpaar eines Galvanometers, das andere wird von einem Strom durchflossen, der dem Primärstrom passend abgezweigt ist und durch einen besonderen Rheostaten so reguliert wird, daß er die Wirkung des Hallstroms auf die Galvanometernadel aufhebt. Bei dieser Methode ist man von Schwankungen des Primärstroms frei, auch entfällt die Messung desselben. Ein besonderer Vorteil liegt ferner darin, daß man nur mit ganz kurzem Stromschluß arbeitet, so

daß Störungen, die durch Wärmewirkungen bedingt sind und zu ihrer Entstehung Zeit brauchen, sich fast völlig vermeiden lassen. Ein Eingehen auf die Details würde zu weit führen, doch sei bemerkt, daß die Methode unter Berücksichtigung aller von den Verfassern angegebenen Vorsichtsmaßregeln wohl als die genaueste zu bezeichnen ist. Um die oben erwähnte Dissymmetrie damit zu messen, ist allerdings die Kenntnis der Widerstandsänderung im Felde erforderlich.

Eine ältere von Righi angegebene Methode besteht darin, auf eigentliche Hallelektroden zu verzichten, der Platte vielmehr den Strom durch eine Elektrode zuzuführen und an zwei Stellen abzunehmen. Die Ableitungsdrähte führen durch die Spulen eines Differentialgalvanometers, welches keinen Ausschlag zeigt, wenn die Drähte an der Platte auf einer Äquipotentiallinie liegen; bei Erregung des Feldes zeigt es eine durch den Halleffekt entstehende Potentialdifferenz an. Wie jedoch v. Ettingshausen gezeigt hat, erhält man auf diese Weise nicht die volle Potentialdifferenz, sondern nur etwa die Hälfte derselben, ein Resultat, das sich auch rechnerisch ableiten läßt. Die Methode ist daher zur absoluten Messung von R nicht geeignet und dürfte auch für relative Messungen, z. B. Untersuchung von Temperatureinfluß usw., nur bei Metallen mit großem R mit Vorteil anzuwenden sein.

Eine von Moretto angegebene Methode unterscheidet sich von der von Righi nur dadurch, daß das Differentialgalvanometer durch elektrolytische Zellen ersetzt war, in denen die hindurchgegangenen Elektrizitätsmengen alkalimetrisch bestimmt wurden.

Ferner ist zu erwähnen die Methode von Des Coudres. Bei ihr werden die Metallplatte und die Spulen des das Feld erzeugenden Magneten von ein und demselben Wechselstrom durchflossen. Da der Strom in der Platte und das sie durchsetzende Feld ihre Richtung immer gleichzeitig ändern, so kann an den Hallelektroden Gleichstrom abgenommen werden. Zur absoluten Messung von R, ferner zur Untersuchung des Einflusses der Feldstärke eignet sich diese Methode viel weniger wie andere, da sie umständlicher ist und auch ungenauer sein dürfte. Doch ist sie wertvoll zur Entscheidung der Frage, bis zu welchen Frequenzen die Hallwirkung noch ungeändert bleibt; ferner hat sie bei der Untersuchung des Temperatureinflusses Verwendung gefunden. Ein Vorschlag von Des Coudres geht dahin, die Kombination von Spule und Hallplatte zu Wechselstrommessungen, beispielsweise als Dynamometer, zu verwenden.

Im folgenden sollen nun Fehlerquellen besprochen werden, die

durch Vorgänge an der Platte auftreten können. Vorausgesetzt werde eine Platte mit verhältnismäßig großem Effekt, z. B. aus Wismut. Als Primärelektroden seien Streifen aus Kupferblech gedacht, die zur Erzielung paralleler Stromlinien die ganze Breitseite der Platte begrenzen. Befinden sich dieselben im Felde, so wird, da in Kupfer der Halleffekt sehr klein ist, die Potentialdifferenz der Ränder sich durch das Kupfer auszugleichen suchen. Dieselbe wird daher zu klein gefunden. Etwas günstiger liegt der Fall, wenn die Platte so lang ist, daß die Primärelektroden außerhalb des Feldes liegen, der Ausgleich erfolgt dann in dem nicht magnetisierten Plattenmaterial. Da für eine gegebene Stromdichte die Potentialdifferenz der Plattenbreite proportional ist, so wird ersichtlich die Potentialdifferenz an den Hallelektroden um so weniger durch den Ausgleich beeinflußt, je länger und schmäler die Platte ist. Versuche darüber haben v. Ettingshausen und Nernst angestellt; denen zufolge das Verhältnis von Länge zur Breite mindestens 3:2, besser aber noch größer zu wählen ist, damit diese Störungen vernachlässigt werden können. Liegen die Elektroden außerhalb des Feldes, so ist die Länge der Feldausdehnung als in Betracht kommende Länge anzusehen. Der Einfluß der Plattenbreite macht sich natürlich nicht bemerkbar, wenn die Primärelektroden die Platte nur punktförmig berühren. In diesem Falle erhält man, wenn die Platte sich ganz im Felde befindet, bei gleichem Feld und gleicher Stromstärke die nämlichen Werte für die elektromotorische Kraft des Halleffekts, ganz gleich, ob man den Strom der Platte an den Breit- oder Längsseiten zuführt, was auch v. Ettingshausen und Nernst experimentell bestätigten. Diese Art der Zuführung ist also prinzipiell einwandfreier, doch ist sie nicht ausführbar, wenn an derselben Platte auch thermomagnetische Erscheinungen untersucht werden sollen.

Eine andere Fehlerquelle bei Anwendung kurzer Platten ist dadurch bedingt, daß, zumal wenn starke Ströme erforderlich sind, durch Peltiereffekt an der einen Zuführungselektrode Erwärmung, an der anderen Abkühlung auftritt. Dadurch entsteht ein Temperaturgefälle in der Platte, das bei Felderregung Veranlassung zu störenden thermomagnetischen Effekten gibt. Diese Fehlerquelle kommt natürlich bei allen galvanomagnetischen Erscheinungen in Betracht; sie ist um so geringer, je größer der Abstand der Primärelektroden ist. Vorteilhaft ist ein Flüssigkeitsbad; bei Untersuchung der Temperatureffekte ist ein solches natürlich ausgeschlossen.

Auch die transversale galvanomagnetische Temperaturdifferenz verursacht erhebliche Störungen dadurch, daß sich zu der Hallschen

Potentialdifferenz noch Thermokräfte addieren, die ebenfalls mit Strom und Feld ihre Richtung umkehren. Diese Störungen werden durch Sekundärelektroden aus dem Plattenmaterial stark verringert, völlig beseitigt aber nur durch gleichzeitige Anwendung von Flüssigkeitsbädern.

Andere Störungen, die dadurch bedingt sind, daß die Hallelektroden nicht genau auf Äquipotentiallinien liegen, so daß Komponenten von Longitudinaleffekten bemerkbar werden, fallen durch Kommutieren des Feldes fort. Besondere Berücksichtigung erfordern sie nur bei der speziellen Untersuchung der Dissymmetrie.

Für die Messung des Halleffekts ist es praktisch belanglos, ob dieselbe elektrometrisch, ob durch Kompensation oder mit Zustandekommen des Hallstroms galvanometrisch vorgenommen wird. Es folgt dies aus älteren Versuchen von v. Ettingshausen und Nernst, aus neueren von Gans und Zahn. Bei den Versuchen von Zahn wurde der Koeffizient R für Tellur bei Messung mit einem Galvanometer von 0,1 Ω Widerstand ebenso groß gefunden wie bei Anwendung eines solchen von 1000 Ω, wobei der Plattenwiderstand von der gleichen Größenordnung wie der des ersten Galvanometers und der Zuführungen war. Ob ein Einfluß des Galvanometerwiderstandes bei genügend feiner Messung auftritt, ist wohl noch unentschieden; der schon erwähnte Umstand, daß R bei zu kleinem Verhältnis von Länge zur Breite der Platte zu klein gefunden wird, läßt sich als Sinken der Klemmenspannung an den Hallelektroden durch Stromabnahme ungezwungen erklären.

Der Halleffekt bei den verschiedenen Metallen. Die folgende Tabelle enthält den Koeffizienten R für sämtliche bisher untersuchte feste Materialien [1]), unter Berücksichtigung des Vorzeichens der Größe nach geordnet. Die Werte sind den Angaben verschiedener Beobachter entnommen. Bei der großen Verschiedenheit der Angaben sind für viele Metalle der größte und der kleinste Wert angegeben; Zahlen, die sich ausdrücklich auf unreine Metalle beziehen, sind hier nicht berücksichtigt. Für solche Metalle, bei denen R nicht unabhängig von der Feldstärke ist, sind die für kleine Feldstärken gefundenen Werte eingesetzt, da sich bei allen untersuchten Metallen, die ferromagnetischen [2]) mit einbegriffen, R bei kleinen Feldstärken als un-

---

1) Die Legierungen von Wismut mit anderen Metallen sind nicht aufgenommen, da dieselben gesondert besprochen werden.

2) Es wäre wohl richtiger, die Werte hier auf die Magnetisierung zu beziehen, doch wäre dazu die Kenntnis der Suszeptibilität erforderlich. Beachtung verdient wohl ein Vorschlag von Du Bois, die Änderung der

abhängig von $\mathfrak{H}$ ergeben hat. Die Zahlen beziehen sich im allgemeinen auf Zimmertemperatur.

Tabelle 1.

Metall	Größter Wert von R	Kleinster Wert von R	Metall	Größter Wert von R	Kleinster Wert von R
Tellur	+800	+400	Kupfer	$-0{,}0_352$	
Antimon	0,22	0,09	Neusilber	$0{,}0_354$	
Stahl	0,033	0,012	Gold	$0{,}0_371$	$0{,}0_357$
Heuslers Legierung	0,026	0,010	Konstantan	$0{,}0_390$	
Eisen	0,011	0,007	Mangan	$0{,}0_393$	
Kobalt	$0{,}0_246$	$0{,}0_216$	Palladium	$0{,}0_2115$	$0{,}0_369$
Zink	$0{,}0_2104$	$0{,}0_242$	Silber	$0{,}0_2150$	$0{,}0_383$
Kadmium	$0{,}0_355$		Natrium	$0{,}0_223$	
Iridium	$0{,}0_340$		Magnesium	$0{,}0_235$	$0{,}0_394$
Blei	$+0{,}0_49$		Aluminium	$0{,}0_237$	$0{,}0_336$
Zinn	$-0{,}0_44$	$-0{,}0_42$	Nickel	0,024	0.0_245
Platin	$0{,}0_324$	$0{,}0_312$	Kohle	0,173	0,160
			Wismut	—16	unbestimmt

Die Verschiedenheit in der Größe der Koeffizienten ist enorm. Auffallend ist, daß R für Nickel ein anderes Vorzeichen besitzt als für Stahl, Eisen, Kobalt, ferner für Iridium ein anderes als für Platin und Palladium. Bemerkenswert ist auch, daß die Heuslerschen ferromagnetischen Legierungen einen verhältnismäßig großen positiven Koeffizienten aufweisen, während er für die Bestandteile Aluminium, Mangan, Kupfer negativ und von viel niedrigerem Betrage ist.

Bei Betrachtung der Einzelwerte fällt es auf, daß die Angaben bei ein und demselben Metalle in einem großen Bereiche schwanken. Es wird dies erklärlich, wenn man den starken Einfluß, den selbst geringe Verunreinigungen auf die Größe von R ausüben können, in Betracht zieht. Besonders empfindlich gegen geringe Beimengungen ist Wismut. Dies veranschaulicht eine Tabelle für Zinn-Wismutlegierungen, die nach Angaben von v. Ettingshausen und Nernst zusammengestellt ist, wobei alle Werte durch graphische Interpolation auf die nebenstehenden Feldstärken bezogen wurden.

Suszeptibilität mit der Feldstärke aus Hallmessungen zu erschließen, speziell in der Nähe des Sättigungsstadiums.

Tabelle 2.

Feldstärke	Zinngehalt 0,0 Proz.[1]	0,95 Proz.	1,46 Proz.	6,14 Proz.
2000	—9,84	—1,76	—0,69	—
6000	—7,20	—0,53	—0,07	+0,01
11000	—4,98	+0.12	+0,36	+0,09

Der Rotationskoeffizient wird also hier durch geringe Beimengungen außerordentlich verkleinert, und nimmt für höhere Feldstärken sogar das umgekehrte Vorzeichen an.

Auffallend ist dagegen, daß durch Zusätze von Antimon, das selbst positives R besitzt, der negative Koeffizient von Wismut noch vergrößert wird. So fand van Aubel bei einer Legierung von Wismut mit 8,35 Proz. Antimon den Wert von R etwa 3,4mal größer als bei Wismut; allerdings war letzteres nicht ganz rein. Noch stärker wirken Zusätze von Wismutsulfid; hier hat indessen schon das reine Wismutsulfid einen etwa doppelt so großen Koeffizienten wie reines Wismut. Hingegen wird nach Leduc das Verhalten des Wismuts durch Bleizusatz wenig geändert.

Wie die Tabelle zeigt, beeinflussen diese Zusätze nicht nur die Größe von R, sondern auch sein Verhalten gegen die Feldstärke. Sie wirken auch auf seinen Temperaturkoeffizienten; ein Eingehen auf diese Einzelheiten würde jedoch zu weit führen.

Bei anderen Metallen ist der Einfluß von Verunreinigungen sehr wenig untersucht. Es ist wohl denkbar, daß die Abnahme von R bei hohen Feldstärken, die bei einigen Metallen beobachtet wurde, auf geringe Beimengungen von Eisen zurückzuführen ist.

Systematisch hat Hall Kupfer-Zink-Legierungen untersucht; er fand:

Kupfergehalt	100	81	73	67	6	0 Proz.
$R \cdot 10^6$	—520	—404	—250	—166	+496	+820

Einfluß der Temperatur. Derselbe ist nur bei wenig Metallen systematisch untersucht worden. Soweit Beobachtungen vorliegen, ist er bei den verschiedenen Metallen sehr verschieden, sowohl was Größe als Richtung betrifft. Bei manchen Metallen, wie Gold, ist er sehr klein, bei anderen, wie Tellur, Antimon, Wismut und den ferromagnetischen Metallen, recht bedeutend. Bei den letzteren ist die

1) Völlig rein dürfte dieses Wismut jedoch nicht gewesen sein. Dafür spricht die geringe Leitfähigkeit, sowie der negative Temperaturkoeffizient des Widerstandes. Auch sein Verhalten speziell in thermomagnetischer Beziehung läßt geringe Verunreinigungen vermuten.

Erscheinung jedenfalls sehr kompliziert, der Einfluß setzt sich zusammen aus dem eigentlichen Temperaturkoeffizienten des Halleffekts sowie aus dem der Magnetisierbarkeit, wobei deren Temperaturkoeffizient wieder von der Größe der magnetisierenden Kraft abhängt. Soviel aus den vorhandenen Beobachtungen zu ersehen ist, wächst bei den ferromagnetischen Metallen und Legierungen der Rotationskoeffizient mit steigender Temperatur, am stärksten bei Kobalt. Nach dem oben Gesagten hätte man bei dem Überschreiten der kritischen Temperatur der Magnetisierung eine Abnahme von R zu erwarten, Beobachtungen hierüber liegen jedoch nicht vor.

Bei Tellur nimmt R nach Messungen orientierender Art von v. Ettingshausen und Nernst mit steigender Temperatur stark ab. Das Verhalten von Antimon veranschaulicht die nachfolgende Tabelle, die einer Arbeit von Barlow entnommen und etwas anders als dort geschrieben ist.

Tabelle 3.

Der Rotationskoeffizient R in Antimon bei verschiedenen Temperaturen.

Feldstärke	—186°	—79°	+21,5°	+58°
1750	0,263	0,249	0,217	—
3960	0,252	0,243	0,211	—
6160	0,245	0,235	0,209	0,203

Auch das Wismut verhält sich ähnlich, wenn man nur reines, speziell elektrolytisch gewonnenes in Betracht zieht. Es liegen zahlreiche Messungen vor, die alle eine Abnahme des Koeffizienten mit steigender Temperatur erkennen lassen. Noch mehr wie bei Antimon wird der Temperatureinfluß um so geringer, bei je höheren Feldstärken R gemessen wird. Deutlich geht dies aus nachstehender Tabelle von van Everdingen hervor.

Tabelle 4.

Der Rotationskoeffizient R in Wismut bei verschiedenen Temperaturen.

Feldstärke	—182°	—90°	—23°	+11,5°	+100°
1000	62,2	28,0	17,0	13,3	7,28
2000	55,0	25,0	16,0	12,7	7,17
3000	49,7	22,9	15,1	12,1	7,06
4000	45,8	21,5	14,3	11,55	6,95
5000	42,6	20,2	13,6	11,05	6,84
6000	40,1	18,9	12,9	10,6	6,72

Der hier gefundene Wert $R = -62{,}2$ ist der größte bisher bei Wismut beobachtete. Messungen bei höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Wismuts liegen gleichfalls vor und zwar von Drude und Nernst, Lebret und in neuerer Zeit von Rausch v. Traubenberg. Hiernach nimmt R auch weiterhin mit steigender Temperatur ab, und zwar ziemlich allmählich, um kurz vor dem Schmelzpunkt außerordentlich rasch abzufallen.

Ein ganz eigenartiges Verhalten der Temperatur gegenüber zeigt das kristallinische Wismut. Lownds beobachtete bei einem Wismutkristall — die Hauptachse war hierbei gegen die Kraftlinien stets senkrecht, gegen den Strom teils senkrecht, teils parallel orientiert — daß der Rotationskoeffizient mit sinkender Temperatur abnahm, bei tiefen Temperaturen sogar das Vorzeichen wechselte und bei der Temperatur der flüssigen Luft einen nahezu ebenso großen positiven Wert annahm, als er ihn mit negativem Vorzeichen bei Zimmertemperatur besaß.

Spezielle Eigentümlichkeiten des Wismuts. Im folgenden soll das auffallende Verhalten, das speziell Wismut zeigt, noch etwas ausführlicher besprochen werden. Wie schon aus dem verschiedenen Einfluß der Temperatur auf R in elektrolytischem und kristallinischem Wismut zu ersehen ist, macht sich hier die Kristallstruktur stark geltend. In elektrolytischem Wismut liegen die Verhältnisse im allgemeinen einfacher, doch ist auch hier die Art der Herstellung nicht belanglos. Platten, die aus Wismutnitratlösung gewonnen sind, zeigen den Halleffekt in hohem Maße; auf eine solche bezieht sich auch die vorstehend angeführte Tabelle von van Everdingen. Auch aus zitronensaurer Lösung niedergeschlagene Präparate geben nach van Aubel gute Resultate. Hingegen ist R bei Platten, die aus weinsaurem Wismut gewonnen sind, nach Beobachtungen von Kundt und von van Aubel sehr klein.

Der Einfluß der Feldstärke auf R bei elektrolytischem Wismut ist für höhere Feldstärken ebenfalls aus der letzten Tabelle ersichtlich. Bei schwächeren Feldern ist, wenigstens bei Zimmertemperatur, R unabhängig von der Feldstärke. Wie empfindlich übrigens Wismut für Halleffekt ist, geht aus einem Versuche Righis hervor, der schon mittels des Erdfeldes das Phänomen hervorrufen konnte.

Sehr viel komplizierter als bei elektrolytischem Wismut sind die Erscheinungen bei kristallinischem. Schon Righi hat beobachtet, daß bei Herstellung der Platten durch Gießen die Erstarrungsgeschwindigkeit von Einfluß auf R ist. Besonders eingehend mit der Untersuchung

des kristallinischen Wismuts haben sich Lebret, Lownds und hauptsächlich van Everdingen befaßt.

Hiervon sind in erster Linie die Resultate hervorzuheben, die van Everdingen an sieben Wismutprismen gewonnen hat, welche aus einem Wismutparalleliped mit verschiedener Orientierung gegen die kristallographische Hauptachse herausgeschnitten waren. Von den in der folgenden Tabelle mit Nr. 1, 2, 3, 5 bezeichneten Prismen bildete die Längsachse des Prismas mit der kristallographischen Achse einen Winkel von 90^0 bei Nr. 2, 3, 5, bei Nr. 1 war sie derselben parallel. Wurden nun die Prismen so in das Feld gebracht, daß ihre Längsachse senkrecht vom Felde durchsetzt wurde, also sich in der Richtung des Primärstroms befand, so standen bei Nr. 1 die Kraftlinien stets senkrecht zur kristallographischen Hauptachse, bei den übrigen aber teils senkrecht, teils parallel, je nachdem die der Hauptachse parallelen oder die zu ihr senkrechten seitlichen Begrenzungsflächen des Prismas den Polflächen des Elektromagneten zugewendet waren.

Tabelle 5.

Der Koeffizient R in Wismutkristallen bei verschiedener Orientierung der Hauptachse gegen die Feldrichtung.

	Feldstärke 4600		Feldstärke 2600	
Nr.	⊥	‖	⊥	‖
1	− 8,0		− 10,2	
2	− 10,6	− 0,2	− 12,6	− 0,7
3	− 8,8	0,0	− 11,1	− 0,4
5	− 8,2	+ 0,6	− 10,6	− 0,1

Bei Betrachtung der Tabelle fällt sofort der enorme Unterschied in den Werten von R auf, der sich ergibt, je nachdem die Hauptachse senkrecht oder parallel zu den Kraftlinien liegt. Im letzteren Falle ist sogar bei Nr. 5 ein positiver Wert für R vorhanden. Die große Verschiedenheit, die in den Angaben der vielen Beobachter über die Größe von R bei Wismut herrscht, ist demnach, soweit sie nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, durch eine undefinierte Lage der kristallographischen Achse in den untersuchten Stücken zu erklären. Dafür spricht auch der Umstand, daß weitaus die meisten Zahlenangaben von R bei gleicher Feldstärke kleiner sind als die in der Tabelle für senkrechte Orientierung angeführten.

Durch Versuche mit den übrigen Prismen, deren Längsachse einen Winkel von 60^0 gegen die Hauptachse bildete, fand dann v. Everdingen,

daß für einen beliebigen Winkel α der Achsen in einer Platte der resultierende Koeffizient R bestimmt ist durch die Beziehung $R = R_{\parallel} \cos^2 \alpha + R_{\perp} \sin^2 \alpha$, wobei sich alle Werte auf die gleiche Feldstärke beziehen. Die Gleichung repräsentiert ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse $= 1/\sqrt{R_{\parallel}}$ und dessen rotierende Achse $= 1/\sqrt{R_{\perp}}$ ist.

Bei den Versuchen von Lownds wurde der Einfluß der Feldrichtung gegen die Achsenrichtung nicht untersucht, sondern nur der Einfluß der Stromrichtung. Die Kraftlinien standen hier stets senkrecht auf der Hauptachse, der Strom hingegen verlief teils senkrecht, teils parallel zu ihr. Im letzteren Fall ergab sich R um etwa 10 Proz. größer als im ersteren; bei tiefen Temperaturen wurde der Unterschied noch größer.

In engem Zusammenhang mit der Kristallstruktur in einer Platte steht die schon mehrfach erwähnte Dissymmetrie des Halleffekts. Man versteht darunter die Erscheinung, daß in vielen Wismutplatten beim Kommutieren des Feldes der Ausschlag des Galvanometers nicht auf beiden Seiten der Nullage gleiche Werte annimmt, auch wenn die Hallelektroden die Platte an völlig äquipotentiellen Punkten berühren. Unter Umständen ändert er sogar bei Feldumkehr nicht einmal die Richtung, sondern nur seine Größe. Eine Erklärung dieser Erscheinung kann erst bei Besprechung der Widerstandsänderung im Felde gegeben werden. Hier sei nur erwähnt, daß die Dissymmetrie im allgemeinen um so größer ist, je regelmäßiger in einer Platte die Kristalle gelagert sind; infolgedessen zeigten bei Versuchen von van Everdingen Platten aus sehr langsam gekühltem Guß die Dissymmetrie am deutlichsten; bei elektrolytisch hergestellten ist sie sehr schwach. Die Dissymmetrie nimmt zu mit wachsender Feldstärke und mit abnehmender Temperatur. Auch in Platten aus Antimon und Tellur ist verschiedentlich eine schwache Dissymmetrie beobachtet worden.

Der Halleffekt in flüssigen Metallen. Von flüssigen Metallen sind auf Halleffekt geschmolzenes Wismut, verschiedene Wismutamalgame sowie reines Quecksilber untersucht worden. Dem Halleffekt ähnliche Erscheinungen sind beobachtet worden. So fanden Drude und Nernst, daß eine in Glas eingeschlossene Schicht von geschmolzenem Wismut oder von Quecksilber bei Erregung des Feldes eine Potentialdifferenz an seitlich eingeschmolzenen Elektroden aufwies. Diese kommutierte zwar mit dem Felde, aber nicht mit dem Primärstrom, war also keine Hallwirkung. Amaduzzi und Leone beobachteten an Wismutamalgamen Erscheinungen, die sie als Halleffekt deuteten; wie jedoch Amerio zeigte, handelte es sich auch hier um die gleiche Erscheinung, die

durch Verschiebungen des flüssigen Leiters in der nicht völlig starren und nicht ganz ausgefüllten Umhüllung hervorgerufen wurde. Resultate, die gelegentlich von Des Coudres bei Wismutamalgam und Quecksilber erhalten wurden, sind nach des Verfassers eigenen Angaben nicht einwandfrei. Demnach ist das Auftreten einer Hallwirkung in flüssigen Metallen als nicht erwiesen anzusehen.

Der Halleffekt bei Kondensatorentladungen und Wechselströmen. v. Ettingshausen und Nernst haben den Halleffekt auch hervorrufen können, indem sie an Stelle des Primärstroms Kondensatorentladungen durch eine Platte von Wismut oder Tellur gehen ließen. Die Entladungen verliefen, soviel sich ersehen läßt, nicht oszillatorisch. Die Versuche wurden von Moretto bestätigt, der die hindurchgehenden Elektrizitätsmengen alkalimetrisch bestimmte; er fand, daß sich die gleiche Größenordnung ergab, wenn die primäre Elektrizitätsmenge aus Kondensatorentladungen stammte, als wenn sie von einem konstanten Strome geliefert wurde. Auch hier dürften, in Anbetracht des großen Widerstandes der Zersetzungszelle, Schwingungen nicht aufgetreten sein.

Mit Wechselströmen hat Des Coudres gearbeitet in der schon früher beschriebenen Anordnung. Dabei wurde die elektromotorische Kraft des Halleffekts bei Wechselzahlen von 700 pro Sekunde von der genau gleichen Größe gefunden, wie bei Anwendung des entsprechenden Gleichstroms. Orientierende Versuche zeigten ferner, daß noch mit Teslaströmen von über einer Million Perioden pro Sekunde kräftige Hallwirkungen zu erzielen sind.

Der Halleffekt in sehr dünnen Metallschichten. In einer sehr dünnen Goldschicht — $\delta = 8{,}8\,\mu\mu$ — hat Moretto die Abhängigkeit des Koeffizienten R von der Stromstärke zu bestimmen gesucht. Nach seinen Angaben wäre R für Stromstärken größer als 0,04 Ampere konstant, bei geringeren soll es mit abnehmender Stromstärke wachsen. Indessen dürfte die verwendete alkalimetrische Strommessung für die in Betracht kommenden Hallströme — bis herab zu $2 \cdot 10^{-7}$ Ampere — nicht hinreichend genau sein. Kontrollversuche mit anderen Strommessern hat er nicht angestellt. Mc. Kay, der die Versuche wiederholte, fand die Resultate nicht bestätigt.

Den Einfluß der Plattendicke hat Moreau untersucht an dünnen Schichten aus Silber, die durch Reduktion auf Glas hergestellt waren, ferner an galvanisch auf Silber niedergeschlagenen Nickelschichten. Es zeigte sich zunächst, im Gegensatz zu Moretto, daß ein Einfluß

der Stromdichte auf R nicht stattfand; auch ergab sich R als unabhängig von der Feldstärke bezw. Magnetisierung.

Variiert man hingegen die Plattendicke δ, so ist ein deutlicher Einfluß derselben auf R zu erkennen, wie dies die folgende Tabelle für Silber zeigt.

Tabelle 6.[1])

Einfluß der Plattendicke δ auf die Größe des Rotationskoeffizienten R bei Silber.

δ in Millionstel mm	$R \cdot 10^4$	δ in Millionstel mm	$R \cdot 10^4$
130	— 5,78	67	— 7,13
121	5,90	61	7,97
105	6,07	49	9,25
86	6,37	48	11,19
76	6,85	44	12,57

Ähnliche Resultate ergeben sich bei Nickel, zu deren Berechnung die Verteilung des Stromes zwischen der Nickel- und der als Unterlage dienenden Silberschicht nach den Kirchhoffschen Sätzen ermittelt wurde. Daraus ließ sich der im Silber stattfindende Halleffekt berechnen, der in Abzug zu bringen war. So ergab sich der Wert R bei Nickel $= -3{,}94 \cdot 10^{-2}$ bei $\delta = 178\,\mu\mu$ und $R = -6{,}8 \cdot 10^{-2}$ bei $\delta = 50\,\mu\mu$. Die Beobachtungen lassen sich bei Nickel wiedergeben durch die Formel $R = \frac{-\delta}{30\,(\delta - 23 \cdot 10^{-7})}$, wobei δ in Zentimeter auszudrücken ist; entsprechend war für Silber $R = \frac{-\delta}{2160\,(\delta - 25 \cdot 10^{-7})}$. Für große Werte von δ ergibt sich daraus für Nickel $R = -3{,}3 \cdot 10^{-2}$, für Silber $R = -4{,}6 \cdot 10^{-4}$.

Moreau erklärt die Erscheinung dadurch, daß er an den Begrenzungsflächen der Platten Übergangsschichten — z. B. Silber-Glas, Silber-Luft — annimmt, deren Einfluß sich bei den Messungen geltend machen soll; ihre Dicke betrüge etwa 25 $\mu\mu$. Nun hatte schon früher Vincent gefunden, daß der spezifische Widerstand ϱ des Silbers auch mit abnehmender Dicke zunehme, und zwar in der gleichen Weise, wie dies hier Moreau für den Rotationskoeffizienten fand. Moreau dehnte diese Versuche auf Nickel aus mit dem gleichen Resultate. Es wäre also der Ausdruck R/ϱ unabhängig von der Schichtdicke, d. h. da $\mathfrak{H} \cdot R/\varrho = \operatorname{tang} \varphi$, der Drehungswinkel φ der Äquipotentiallinien bliebe auch in sehr dünnen Schichten konstant.

1) Umgerechnet nach einer Tabelle von Moreau.

Die Dickenbestimmung erfolgte bei diesen Versuchen auf verschiedene Weise. Silberschichten unter 90 $\mu\mu$ wurden nach der Fizeauschen Jodsilbermethode untersucht, dickere durch Widerstandsmessungen unter Benutzung einer von Vincent gegebenen Beziehung. Bei deren Aufstellung hatte Vincent eine Modifikation der Methode von Wiener zur Dickenbestimmung benutzt; über diese Modifikation und die bei der Dickenmessung erreichte Genauigkeit sind keine Angaben gemacht. Die Dicke der niedergeschlagenen Nickelschichten wurde aus Stromstärke und Zeitdauer der Elektrolyse bestimmt, nachdem zuvor die pro Zeiteinheit und Einheit der Stromdichte niedergeschlagene Menge Nickel für die zulässige Stromstärke durch Wägung bestimmt war. Diese Konstante ist mit etwa 2 Prozent Genauigkeit bestimmt. Die Frage, ob die angenommenen Übergangsschichten einen Einfluß auf die Genauigkeit der Dickenmessung haben können, ist in der Arbeit nicht erörtert.

Eine Stütze gewinnen die Ergebnisse von Moreau durch ähnliche, an anderer Stelle zu besprechende Versuche von Patterson.

§ 2.

Der transversale galvanomagnetische Temperatureffekt. Diese von v. Ettingshausen entdeckte Erscheinung ist im allgemeinen sehr klein und nur bei einigen Metallen nachzuweisen. Bemerkenswert ist der Umstand, daß die auftretende Temperaturdifferenz eine beträchtliche Zeit — bis zu einer Minute und mehr — benötigt, um ihre volle Größe zu erreichen, eine Eigenschaft, die sie übrigens mit allen vier Temperatureffekten teilt.

Die Gültigkeit der Beziehung $P = \frac{\Delta T \cdot \delta}{\mathfrak{H} J}$ folgt aus den Versuchen von v. Ettingshausen mit einer der Kleinheit des Effektes entsprechenden Genauigkeit. Über die Messung ist nicht viel zu erwähnen, an Stelle der Hallelektroden treten Thermoelemente aus — zur Vermeidung von Wärmeentziehung — möglichst dünnen Drähten, die die Platten punktförmig berühren sollen. Ist die Punktförmigkeit schlecht gewahrt, so daß beispielsweise die Drähte ein kleines Stück auf einer Äquipotentiallinie liegen, so können bei Erregung des Feldes Halleffektskomponenten störend zur Geltung kommen. Bei der Anordnung von Zahn ist jedes der beiden Thermoelemente so auf je ein Spulenpaar eines Galvanometers geschaltet, daß sich die Wirkungen auf die Nadel ohne Feld aufheben; Schwankungen der Plattentemperatur stören bei dieser Schaltung nur wenig. Luftströmungen an der Platte sind sorgfältig

durch Umhüllen mit Watte zu verhüten. Natürlich sind verschiedene schon beim Halleffekt besprochene Fehlerquellen auch hier zu vermeiden.

Eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Bewertung der Temperaturdifferenz ist dadurch bedingt, daß diese Differenz durch äußere Wärmeleitung vermindert wird. Der Ausweg, die Platte in ein hohes Vakuum zu bringen, dürfte in den meisten Fällen schwer auszuführen sein. Doch läßt sich die Verminderung durch Wärmeabgabe an die Umgebung nach einer Formel von Boltzmann in Rechnung setzen; nähere Angaben finden sich in einer Arbeit von Zahn.

Die genaue Bestimmung des Temperaturkoeffizienten von P ist untunlich, da Flüssigkeitsbäder nicht anwendbar sind. Angenähert läßt sich der Temperatureinfluß ermitteln durch elektrische Heizung durch den Primärstrom, wobei auf Vermeidung thermomagnetischer Störung durch etwaige longitudinale Temperaturdifferenzen zu achten ist.

In der folgenden Tabelle sind die Koeffizienten P für die Stoffe, die den Effekt zeigen, zusammengestellt.

Tabelle 7.

Tellur	$+2 \cdot 10^{-4}$	Nickel	$+4 \cdot 10^{-8}$ bis $19 \cdot 10^{-8}$
Wismut	$+3 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$	Kobalt	$+1 \cdot 10^{-8}$
Antimon	$+2 \cdot 10^{-6}$	Eisen	$-6 \cdot 10^{-8}$
Kohle	$+5 \cdot 10^{-6}$	Stahl	$-7 \cdot 10^{-8}$

Es ist hier das negative Vorzeichen von P bei Eisen und Stahl bemerkenswert. Nach den Theorien von Riecke und Drude wäre für P nur ein Vorzeichen möglich.

Eine Abhängigkeit des Koeffizienten P von der Feldstärke ist bei Wismut und seinen Legierungen sowie bei den ferromagnetischen Metallen beobachtet worden, bei letzteren in gleicher Weise, wie sie für R stattfindet. In der Tabelle sind die Werte für kleine Feldstärken angegeben. Bei reinem Wismut wächst P mit steigender Feldstärke, bei unreinem und bei Wismutzinnlegierungen nimmt es ab. Durch geringe Zusätze zu Wismut scheint P etwas erhöht zu werden; so hat Zahn es bei unreinem größer als bei reinem gefunden. Bei Zusatz von etwa 1 Proz. Zinn wurde von v. Ettingshausen und Nernst der Wert $P = +6{,}7 \cdot 10^{-5}$ erhalten, durch größere Beimengungen nimmt es wieder ab.

Mit steigender Temperatur nimmt P bei Antimon und Nickel zu, bei letzterem sogar ziemlich stark. Bei Wismut wurde Zu- und Abnahme beobachtet. Der Einfluß von Kristallstruktur auf P ist bisher nicht untersucht.

Von theoretischem Interesse ist, worauf Gans aufmerksam machte, die Frage, ob die Größe des gleichzeitig auftretenden Halleffekts von der galvanomagnetischen Temperaturdifferenz beeinflußt wird, d. h. ob der Halleffekt isotherm anders gemessen wird als adiabatisch; ebenso könnte die gleichzeitig bestehende Widerstandsänderung verschieden ausfallen. Das letztere wird anscheinend durch eine ältere Beobachtung von v. Ettingshausen bestätigt, der die Widerstandsänderung isotherm um etwa 5 Prozent größer als adiabatisch fand; doch ist diese Messung ohne genügende Berücksichtigung von thermoelektrischen Störungen durch den longitudinalen Temperatureffekt ausgeführt. Neuere Versuche von Zahn ergaben keinen sicheren Unterschied zwischen isotherm und adiabatisch gemessenem Halleffekt bezw. Widerstandsänderung.

§ 3.

Der longitudinale galvanomagnetische Potentialeffekt oder die Widerstandsänderung von Metallen im Magnetfelde ist von den vorliegenden acht Effekten wohl am meisten untersucht worden. Hier finden sich auch viele Arbeiten, die sich mit dem Fall der longitudinalen Magnetisierung befassen, d. h. dem Falle, wo der Strom den Kraftlinien parallel verläuft. Es sollen im folgenden transversale und longitudinale Magnetisierung gesondert behandelt werden.

Fall transversaler Magnetisierung. Man kann die Metalle in drei Gruppen teilen, über die sich zusammenfassend folgendes sagen läßt.

Die stark diamagnetischen Metalle Tellur, Wismut, Antimon vergrößern ihren Widerstand im Felde, die Widerstandszunahme ist bei Tellur und Antimon dem Quadrat der Feldstärke angenähert proportional, bei Wismut ist sie eine komplizierte Funktion derselben. Bei den Metallen dieser Gruppe ist bemerkenswert, daß ihr Widerstand, mit Wechselstrom gemessen, sich verschieden ergibt von dem Gleichstromwiderstande; diese Verschiedenheit besteht im Felde und außerhalb desselben.

Bei den ferromagnetischen Metallen besteht in schwachen Feldern eine Widerstandszunahme, in stärkeren eine Abnahme. Nach Resultaten von Grunmach für Eisen und Kobalt und nach einer vorläufigen Mitteilung von Blake über Messungen an Nickel ist die anfängliche Zunahme vielleicht durch longitudinale Komponenten verursacht.

Alle anderen Metalle zeigen eine schwache Widerstandszunahme. Nach Patterson ist dieselbe dem Quadrat der Feldstärke proportional, was sich auch aus Versuchen von Grunmach angenähert erkennen läßt.

Bei transversaler Magnetisierung ist der Temperatureinfluß nur bei Wismut und Nickel untersucht worden.

Gruppe der stark diamagnetischen Metalle. Wenige Messungen liegen vor über Tellur und Antimon. Da die vorhandenen Zahlenangaben wenig übereinstimmen, so genüge zur Charakterisierung der Größenordnung, daß für Tellur und Antimon die Werte von $\frac{\Delta w}{w}$[1] zwischen 0,005 und 0,01 liegen. Die schon erwähnten Unterschiede zwischen Gleichstrom- und Wechselstromwiderstand sollen bei Wismut besprochen werden.

Sehr ausführlich untersucht ist Wismut, schon aus dem Grunde, weil seine Widerstandsänderung bekanntlich zu Feldstärkemessungen dient. Die zahlreichen älteren Untersuchungen sollen übergangen werden, da dieselben zum Teil an wenig definiertem Material und unter nicht genügender Berücksichtigung des Temperatureinflusses angestellt waren. Von den neueren Angaben beziehen sich die meisten auf Messungen an bifilaren Drahtspiralen, wie solche aus gepreßtem Draht von Hartmann & Braun hergestellt werden. Auch Wismut- bezw. Antimondrähte, die durch Schmelzen in Glasröhren und Ausziehen mit dem Glase hergestellt waren, sind untersucht worden. Infolge der verschiedenen Erstarrung von Glas und Metall sind diese Präparate unter Druck entstanden. Die so hergestellten Wismutdrähte weichen daher in ihrem Verhalten im Felde nicht unwesentlich von den gepreßten ab.

Die Abhängigkeit von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ ist bei Wismut derartig, daß $\frac{\Delta w}{w}$ bei schwachen Feldern nahe $\mathfrak{H}^2$ proportional ist; genauer hat diesen Fall Carpini untersucht. Bei stärkeren Feldern wächst dann $\frac{\Delta w}{w}$ langsamer. Allgemein läßt sich der Zusammenhang zwischen $\mathfrak{H}$ und $\frac{\Delta w}{w}$ darstellen durch eine von van Everdingen empirisch gewonnene Beziehung $100\,\frac{\Delta w}{w} = \frac{C_2\,\mathfrak{H}^2}{1 + C_1\,\mathfrak{H}}$, wobei die Konstanten C_1 und C_2 natürlich für jedes einzelne Präparat bestimmt werden müssen; auch hängen sie von der Temperatur ab. Als Einheit für $\mathfrak{H}$ ist dabei das Kilogauß gewählt. Auch die Messungen von Henderson, die vielleicht als die sorgfältigsten zu betrachten sind, lassen sich durch

1) $\frac{\Delta w}{w} = (w_{\mathfrak{H}} - w_0) / w_0$, wo $w_{\mathfrak{H}}$ den Widerstand im Felde der Stärke $\mathfrak{H}$, w_0 den im Nullfelde bedeutet.

diese Beziehung darstellen. Für eine Versuchsreihe von Henderson bei einer Temperatur von 18^0 berechnet van Everdingen die Konstanten $C_1 = 0{,}2847$, $C_2 = 1{,}798$. Weniger gut paßt sich die Formel den Resultaten von Fleming und Dewar an. Nach van Everdingen gilt obige Beziehung — natürlich mit veränderten Konstanten — noch bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die folgende Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Konstanten bei einer von van Everdingen untersuchten Platte aus elektrolytischem Wismut.

Tabelle 8.

Temperatur	C_1	C_2	Temperatur	C_1	C_2
— 181^0	0,312	14,027	+ 21,5^0	0,187	0,968
— 90^0	0,285	4,381	+ 100^0	0,069	0,220
— 20^0	0,219	1,681			

Die Größe der Widerstandsänderung, für die hauptsächlich C_2 maßgebend ist, nimmt also bei höheren Temperaturen stark ab. In der Nähe des Schmelzpunktes fanden Drude und Nernst $\frac{\Delta w}{w}$ sehr klein, eine geringe Widerstandsänderung, die noch im geschmolzenen Wismut auftrat, hielten sie für scheinbar, d. h. von Störungen herrührend. Kontinuierlich hat bei höherer Temperatur Jewett deren Einfluß auf $\frac{\Delta w}{w}$ verfolgt; die Änderung von $\frac{\Delta w}{w}$ mit steigender Temperatur ergab sich nicht als gleichförmig; es tritt bei $+80^0$ ein Minimum auf, dem bei etwa 110^0 ein geringes Maximum folgt, bei höheren Temperaturen nimmt $\frac{\Delta w}{w}$ wieder gleichmäßig ab.

Der Einfluß von Verunreinigungen auf $\frac{\Delta w}{w}$ macht sich dahin geltend, daß $\frac{\Delta w}{w}$ stark verkleinert wird. Auch die Abhängigkeit von der Feldstärke wird eine andere, wie aus den Versuchen von v. Ettingshausen und Nernst an Wismut-Zinnlegierungen hervorgeht.

Das Verhalten des kristallinischen Wismuts ist ausführlich von van Everdingen studiert worden. Die Ergebnisse seiner zahlreichen Versuche lassen sich dahin zusammenfassen, daß zunächst die Leitfähigkeiten nach verschiedenen Richtungen verschieden sind. Sie lassen sich darstellen ohne Feld durch ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse mit der Hauptachse zusammenfällt, das Achsenverhältnis ergab

sich etwa zu $\sqrt{5}:\sqrt{3}$. Liegt im Felde die kristallographische Hauptachse den Kraftlinien parallel, so werden die Achsen des Ellipsoids nur wenig geändert, liegt sie aber senkrecht zu der Feldrichtung, so entsteht ein dreiachsiges Ellipsoid, dessen Achsen sich bedeutend unterscheiden können. Durch diese Untersuchungen ist die Dissymmetrie des Halleffekts erklärt. Liegt in einer Platte die resultierende Achse in einem von 0^0 verschiedenen Winkel zu den Kraftlinien, so werden, ganz abgesehen von dem Auftreten des Halleffekts, zwei vorher äquipotentielle Punkte eine Potentialdifferenz bekommen, weil die Widerstände der Strombahnen zu ihnen sich im Felde verschieden ändern. Diese Potentialdifferenz kehrt mit dem Felde nicht um und repräsentiert die Dissymmetrie des Halleffekts. Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht auch der Umstand, daß die Dissymmetrie eine ähnliche Abhängigkeit von Feldstärke und Temperatur besitzt, wie die Widerstandszunahme; eine völlige Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Widerstandszunahme an anderen Stellen gemessen wird, so daß die Komponenten des Ellipsoids verschieden verteilt sind.

Weniger interessant sind die Versuche von Lownds, bei denen, wie schon beim Halleffekt erwähnt wurde, nur die Stromrichtung gegen die Hauptachse variierte; doch ist die verschiedene Abhängigkeit des $\frac{\Delta w}{w}$ von Temperatur und Feldstärke bemerkenswert, die folgende aus einer Tabelle von Lownds entnommene Werte zeigen.

Tabelle 9.

	Strom parallel zur Hauptachse			Strom senkrecht zur Hauptachse		
	T = + 22,5°	− 79°	− 186°	+ 14°	− 79°	− 186°
Feldstärke	$100\,\frac{\Delta\omega}{\omega}$			$100\,\frac{\Delta\omega}{\omega}$		
2120	5,0	22,5	33,5	3,9	9,6	6,1
4980	19,8	62,1	56,5	14,3	21,5	11,4

Verschiedenes Verhalten des Wismutwiderstandes gegen Wechsel- und Gleichstrom. Wie zuerst Lenard beobachtet hat, ist der Wechselstromwiderstand von Wismut außerhalb des Feldes kleiner als der Gleichstromwiderstand. Im Felde findet das Umgekehrte statt.

Tabelle 10.

Feldstärke	Widerstand für konstante	für Wechselströme	Differenz
0	1	0,9977	— 0,0023
2000	1,049		
6000	1,217	1,217	± 0
10000	1,420	1,443	+ 0,023
16000	1,740	1,810	+ 0,070

Die vorstehende gekürzte Tabelle ist der Arbeit von Lenard entnommen. Auch Wismut-Zinnlegierungen zeigen die Erscheinung, aber in schwächerem Maße. Bei Tellur und Antimon tritt die Erscheinung so auf, daß der Widerstand für Gleichstrom immer größer gefunden wird als der für Wechselstrom.

Die Realität dieser Differenzen ist durch zahlreiche Beobachter bestätigt worden. Über die Abhängigkeit dieser Differenzen von der Frequenz des verwendeten Wechselstroms liegen jedoch die widersprechendsten Angaben vor. Nach Lenard soll sich ein Unterschied nur ergeben bei ziemlich hohen Frequenzen von etwa 10^4 pro Sekunde. Da er als Wechselstromquelle für die Wheatstonebrücke ein kleines Induktorium mit Federunterbrecher verwendete, so müßten es in der Primärspule auftretende Eigenschwingungen gewesen sein, auf die das zur Messung dienende Telephon ansprach; denn bei Messungen für Frequenzen von 300, bei denen eine abgestimmte Saite zwischen Magnetpolen als Nullinstrument verwendet wurde, ergab sich der Widerstand für Wechselstrom ebenso groß wie für Gleichstrom. Während auch Griffiths keine merkliche Widerstandsdifferenz für Gleich- und Wechselstrom fand, wenn die Frequenz des letzteren zwischen 60 und 500 lag, war nach Versuchen von Wachsmuth und Bamberger die Differenz bei Anwendung eines Wechselbereichs von 30 bis 110 deutlich ausgeprägt. Dabei ergab sich die Differenz im Magnetfelde als unabhängig von der Wechselzahl, außerhalb war sie nur bei kleinen Wechselzahlen gut nachweisbar, mit steigender Frequenz nahm sie ab. Sadowsky, der gleichfalls mit niedrigen Wechselzahlen arbeitete, fand, daß sich außerdem noch Unterschiede bei Messungen mit Wechselstrom ergaben, wenn man den Widerstand entweder mit dem ansteigenden, dem maximalen, oder dem absteigenden Teil der Wechselstromkurve untersuchte; der Widerstand wurde am größten gefunden, wenn der Phasenwinkel etwa zwischen 0 und 30^0, am kleinsten, wenn er zwischen 60^0 und 90^0 lag.

Ausführlich wurde das Verhalten des Wismuts im Felde gegen

Wechselstrom von Simpson untersucht, wobei die Wechselzahl zwischen 3 und 70 variierte. Simpson stellt die Widerstandsänderung dar als hervorgerufen durch eine elektromotorische Gegenkraft, deren Phasenverzögerung gegen den Strom mit der Frequenz variiert und zwar in dem untersuchten Bereich zwischen 100° und 130°. Die Größe dieser angenommenen Gegenkraft wächst mit der Frequenz des Stromes und mit der Feldstärke; sie hat ein Maximum bei einer Temperatur von — 70°, während sie bei + 20° etwa 6 mal, bei — 186° etwa 12 mal kleiner gefunden wird. Simpson gibt eine Beziehung

$$e = E(35 + 3{,}9\,n)(\mathfrak{H} - 4500)\cdot 10^{-8},$$

wobei n die Wechselzahl, E die elektromotorische Kraft des Primärstroms, e die Gegenkraft bedeutet. Die Gleichung gilt nur für hohe Feldstärken ($\mathfrak{H} > 4500$). Für $n = 0$ geht sie über in $\frac{\Delta w}{w} = 35\,(\mathfrak{H} - 4500)\cdot 10^{-8}$, da $e = J\Delta w$, und $E = Jw$ zu setzen ist. Der Umstand, daß die Widerstandsänderung ein Maximum bei — 70° hat, legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um unreines oder kristallinisches[1]) Wismut gehandelt hat, da ein ähnliches Verhalten, wie Tabelle 9 zeigt, von Lownds bei Wismutkristallen beobachtet wurde.

Für sehr hohe Wechselzahlen liegen Versuche von Gans vor, der mit elektrischen Wellen von einer Schwingungszahl von etwa $6\cdot 10^6$ pro Sekunde die Erscheinung — ohne Feld — studierte; es ergab sich, daß, falls eine Verschiedenheit zwischen Gleichstrom- und Wechselstromwiderstand besteht, dieselbe weniger als 0,7 Prozent betragen muß. Die bekannten Untersuchungen von Hagen und Rubens lassen vermuten, daß das Leitvermögen von Wismut für sehr schnelle Schwingungen abnehme, während ältere Versuche von Kundt über Absorption von rotem Licht in Metallen eher eine Zunahme erwarten lassen. Ein Versuch von Buisson, ob sehr dünne Wismutschichten im Felde das Licht stärker absorbieren als außerhalb, fiel negativ aus.

Hier mögen auch die Versuche von Eichhorn Erwähnung finden, wiewohl ihr Gegenstand mit dem Vorherstehenden nicht direkt zusammenhängt. Eichhorn untersucht, welche Zeit das Wismut braucht, um eine der Feldstärke entsprechende Widerstandsänderung anzunehmen. Er findet, daß man, wenn man das Wismut schnell aus dem Nullfelde in ein Feld der Stärke $\mathfrak{H}$ bringt, dann $\frac{\Delta w}{w}$ zu klein beobachtet, umgekehrt wenn man es aus dem Felde schnell herausbringt, um ebenso

1) Es wurde allerdings eine Wismutspirale von Hartmann & Braun verwendet.

viel zu groß. Von Belang ist natürlich die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, aber nur in einem bestimmten Bereich; leider gibt Eichhorn die Dimensionen seines Apparats nicht an, so daß die Arbeit nur relative Zahlen enthält; jedenfalls handelt es sich dabei um mäßige Geschwindigkeiten von der Größenordnung 10^2 bis 10^3 cm/sec. Die Erscheinung bezeichnet Eichhorn als viskose Hysteresis.

Widerstandsänderung in sehr dünnen Wismutschichten. In sehr dünnen Wismutschichten, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt waren, hat Patterson die Widerstandsänderung in einem Felde von 26000 Gauß untersucht. Die Widerstandsänderung wird hier viel kleiner gefunden als in den gewöhnlich verwendeten Drahtpräparaten, ferner nimmt $\frac{\Delta w}{w}$ mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls ab. Auch die Leitfähigkeit des Wismuts wird mit abnehmender Schichtdicke kleiner werdend gefunden, das gleiche gilt für Schichten aus Silber und Platin. Die Dickenmessung geschah nach der Wienerschen Methode mit einer Genauigkeit von etwa 15 Proz. Durch diese Versuche erfahren die früher besprochenen von Moreau also eine Bestätigung.

Das Resultat, daß das Leitvermögen mit abnehmender Schichtdicke kleiner wird, läßt sich nach J. J. Thomson aus der Elektronentheorie der Metalle ableiten, unter der Annahme, daß die freie Weglänge der Elektronen verkürzt wird. Auch die Abnahme von $\frac{\Delta w}{w}$ wird in gleicher Weise erklärt.

Gruppe der ferromagnetischen Metalle. Bemerkenswert ist vor allem, daß hier bei transversaler Magnetisierung Widerstandsabnahme auftritt; wenn das Metall in Plattenform untersucht wird, auch in dem Falle, daß die Plattenebene den Kraftlinien parallel ist; der Unterschied besteht ja nur in verschieden stark auftretender Entmagnetisierung. Steht die Plattenebene senkrecht zur Feldrichtung, so wurde in schwachen Feldern bisher fast immer Widerstandszunahme gefunden, doch ist es, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, wahrscheinlich, daß dies auf nicht völlig erreichte Transversalität zurückzuführen ist. Da dies aber noch nicht entschieden ist, so sind Angaben über die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der Feldstärke bezw. Magnetisierung zwecklos. Es genüge die Angabe, daß die Widerstandsabnahme in höheren Feldern zunimmt. Für Nickel fand Barlow bei $\mathfrak{H} = 34000$ $\frac{\Delta w}{w} = -0{,}02$; für Kobalt, Eisen, Stahl sind

die Änderungen etwas geringer. Beachtenswert ist, daß bei den ferromagnetischen Metallen eine Remanenz der Widerstandsänderung auftritt.

Gruppe der übrigen Metalle. Es liegen hier Untersuchungen von Patterson sowie von Grunmach vor. Nach Patterson läßt sich die Widerstandszunahme ausdrücken durch $\frac{\Delta\omega}{\omega} = A \cdot \mathfrak{H}^2\, 10^{-14}$ [1], wobei A für verschiedene Materialien gegeben ist durch folgende Tabelle.

Tabelle 11.

	Cd	*Zn*	*Hg*	*C*	*Au*	*Ag*	*Cu*	*Sn*	*Pd*	*Pt*
A nach Patterson	282	87	54	44	37	26	26	23		6
(A nach Grunmach)	(280)	(117)			(33)	(37)	(33)	(23)	(11)	(4)

Das für Quecksilber erhaltene Resultat dürfte nach Versuchen von Berndt unrichtig sein. Die eingeklammerten Zahlen sind aus den Angaben von Grunmach nach der gleichen Formel berechnet. Für Zink erwies sich dabei die quadratische Abhängigkeit nur sehr roh erfüllt; bei der Berechnung des Wertes für Zinn fanden nur die bei höheren Feldstärken erhaltenen Werte Verwendung. Bei den nicht angeführten Metallen Blei und Tantal waren die Abweichungen so groß, daß die Formel nicht angewendet werden konnte. Doch ist es denkbar, daß die Abweichungen von dem Quadratgesetze von Beobachtungsfehlern herrühren, da bei diesen Metallen der Effekt sehr klein ist.

Widerstandsänderung durch Hallstrom. Nach Boltzmann müßte in einer stromdurchflossenen transversal magnetisierten Platte — wenn man von der Änderung des spezifischen Widerstandes absieht — auch dann eine Widerstandsänderung erfolgen, wenn man den Hallstrom zustande kommen läßt. Der Plattenwiderstand soll dann im Verhältnis $\left(1 + \frac{h^2}{1+g}\right) : 1$ zunehmen, wobei $h = \sigma \mathfrak{H} R$ und g das Verhältnis des Plattenwiderstandes für den Hallstrom zum Widerstande des äußeren Hallstromkreises bedeutet; σ ist das Leitvermögen des Plattenmaterials. Die experimentelle Prüfung dieser Beziehung ist schwierig, da die Größe g sehr undefiniert ist; immerhin läßt sich angenähert berechnen, daß auch unter den günstigsten Umständen die Widerstandsänderung nur sehr klein ausfallen kann; bei Wismut könnte sie den Betrag von 2 Promille erreichen. In der Tat konnte v. Ettingshausen, indem er eine Wismutplatte mit vier Paaren von Hallelektroden

1) In der Arbeit von Patterson steht irrtümlicherweise der Faktor 10^{-13}, doch läßt sich aus Pattersons Zahlen ebenso wie aus denen von Grunmach ersehen, daß er $= 10^{-14}$ zu setzen ist.

versah, eine Widerstandszunahme von der geforderten Größenordnung beobachten, wenn er die Hallelektroden kurz schloß. Auch Tellur und Antimon ließen den Effekt, wenngleich sehr undeutlich, erkennen.

Fall longitudinaler Magnetisierung. Zu besprechen sind für diesen Fall nur die Gruppen der stark diamagnetischen und der ferromagnetischen Metalle, da für die übrigen kein Einfluß des Feldes auf das Leitvermögen bekannt ist.

Tellur, Antimon, Wismut zeigen auch hier Widerstandszunahme es widersprechen sich aber die Angaben verschiedener Beobachter zum Teil darüber, ob die Widerstandszunahme im longitudinalen Fall größer ist als im transversalen. Für Wismut ist jedenfalls die Widerstandsänderung bei longitudinaler Magnetisierung kleiner als bei transversaler, ebenso bei Wismutlegierungen. Bei Antimon scheint kein wesentlicher Unterschied zu bestehen. Die Abhängigkeit des $\frac{\Delta w}{w}$ von der Feldstärke ist offenbar eine andere als bei transversalem Feld; konsequente Messungen hierüber sowie über den Einfluß der Temperatur liegen nicht vor. Der Wechselstromwiderstand ist nach Lenard bei longitudinaler Magnetisierung kleiner als der Gleichstromwiderstand auch im Felde.

Viel ausführlicher ist die Gruppe der ferromagnetischen Metalle untersucht worden. Diese zeigen bei longitudinaler Magnetisierung, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, stets Widerstandszunahme. Im allgemeinen wurden die Versuche angestellt an Drähten, bezw. Stäben, die in Spulen magnetisiert wurden. Die Resultate, die verschiedene Beobachter bezüglich der Abhängigkeit des $\frac{\Delta w}{w}$ von der magnetisierenden Kraft bezw. von der Magnetisierung fanden, stimmen nicht in befriedigender Weise überein. Sicher ist, daß die Widerstandszunahme langsamer wächst als die magnetisierende Kraft und einem Grenzwerte zustrebt. Nach v. Wyß ist sie bei Eisen dem magnetischen Moment proportional; Barlow stellt seine Resultate bei Eisen und Nickel dar durch $\frac{\Delta w}{w} = a J^2 + b J^4 + c J^6$, worin a, b, c Konstante, J die Magnetisierung bedeuten. Nach Barlow kann man durch Messung von $\frac{\Delta w}{w}$ Hysteresiskurven aufnehmen.

Mit dem Zusammenhang zwischen Widerstandszunahme und Längenänderung durch Magnetisierung befassen sich Untersuchungen von Williams und Dongier. Demnach besitzen die beiden Erscheinungen

eine ungefähr gleiche Abhängigkeit von der magnetisierenden Kraft, doch zeigt die Widerstandszunahme eine größere Remanenz. Es darf indessen aus diesen Versuchen wohl nicht geschlossen werden, daß diese Widerstandsänderungen ferromagnetischer Metalle durch Längenänderung bedingt sind. Nimmt man an, daß das Volumen durch Magnetisierung unverändert bleibt, was in erster Annäherung zutrifft, so erhält man für die aus der Längenänderung folgende Widerstandsänderung den Wert $\left(\frac{\Delta w}{w}\right)' = 2\frac{\Delta l}{l}$. Setzt man die für die Längenänderung gefundenen Werte ein, so ergeben sich die hieraus folgenden Widerstandsänderungen viel kleiner als die tatsächlich beobachteten, zum Teil mit verschiedenen Vorzeichen, je nach der Feldstärke. Doch würden sie bei genaueren Messungen Korrektionen bedingen.[1])

Der Einfluß hoher Temperaturen macht sich in dem Sinne bemerkbar, daß $\frac{\Delta w}{w}$ kleiner wird. Je höher ferner die Temperatur ist, um so geringer braucht die magnetisierende Kraft zu sein, bei der $\frac{\Delta w}{w}$ seinen Grenzwert erreicht. Nach **Williams** verschwindet $\frac{\Delta w}{w}$ bei Nickel für die kritische Temperatur von 380° bei magnetisierenden Kräften unter 150 Einheiten. Ist $\mathfrak{H}$ aber höher, so wird $\frac{\Delta w}{w}$ schon bei 340° gleich Null, nimmt dann negative Werte an, um bei 380° nochmals und zwar definitiv zu verschwinden.

Die Widerstandsänderung bei flüssigen Metallen. Widerstandsänderungen im Magnetfelde sind verschiedentlich bei Quecksilber und geschmolzenem Wismut beobachtet worden. Doch sind dieselben, wie **Des Coudres** zeigte, auf Strömungen und Dichteänderungen zurückzuführen und daher nicht als Änderungen des Leitvermögens aufzufassen. Dies folgt auch aus den Versuchen von **Berndt**, der konstatierte, daß die Widerstandsänderung um so geringer gefunden wird, je kleiner der Querschnitt der das Quecksilber bezw. Wismut fassenden Kapillare gewählt wird. In genügend engen Kapillaren ist die Widerstandsänderung bei Quecksilber kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Prozent, in geschmolzenem Wismut jedenfalls höchstens gleich $2 \cdot 10^{-3}$ Prozent, doch lassen sich bei geschmolzenem Wismut nicht so enge Kapillaren anwenden wie bei Quecksilber. Es dürfte also auch bei flüssigem Wis-

1) Hierbei sei noch bemerkt, daß nach **van Aubel** Wismut seine Länge durch Magnetisieren nicht ändert.

mut die noch beobachtete geringe Widerstandszunahme auf elektrodynamische Einflüsse zurückzuführen sein.

§ 4.

Der longitudinale galvanomagnetische Temperatureffekt. Dieser von Nernst entdeckte Effekt ist sehr klein und bisher nur bei Wismut beobachtet worden. Er besitzt verschiedenes Vorzeichen in verschiedenen Wismutstücken. Nach Nernst tritt das longitudinale Temperaturgefälle stets so gerichtet auf, daß die durch dasselbe hervorgerufene longitudinale thermomagnetische Potentialdifferenz der Potentialdifferenz des Primärstroms entgegengerichtet ist. Nach Versuchen von Zahn, der auch diese Vorzeichenregel bestätigt fand, ist das auftretende Temperaturgefälle der Stärke des Primärstroms proportional; es wächst mit zunehmender Feldstärke, doch ist die Abhängigkeit nicht untersucht. Bei einer Platte aus reinem Wismut, die den Effekt besonders gut zeigte, betrug das entstehende Temperaturgefälle etwa $0,04^0$ bei einem Primärstrom von 1 Ampere und einer Feldstärke von ca. 10000 Gauß, und war so gerichtet, daß die Eintrittsstelle des Stromes sich erwärmte, die Austrittsstelle sich abkühlte. Bei unreinem Wismut war der Sinn entgegengerichtet, die Größe des Effekts geringer.

Betrachtet man das im Magnetfeld befindliche Wismut als ein von dem außerhalb des Feldes befindlichen Wismut verschiedenes Metall, so ist diese Erscheinung als Peltiereffekt aufzufassen.

§ 5.

Der transversale thermomagnetische Potentialeffekt. Der Nachweis der transversalen thermomagnetischen Potentialdifferenz ist sehr einfach, die genaue Messung derselben jedoch viel schwerer und unsicherer als die des Halleffekts. Bedingt ist dies hauptsächlich durch die Schwierigkeit, ein konstantes und gleichförmiges Temperaturgefälle zu erhalten. Die Platte darf nicht zu dünn gewählt werden, da sonst die prozentual starke Wärmeabgabe nach außen die Gleichförmigkeit des Gefälles zu sehr beeinflußt; äußerst wichtig ist natürlich der Schutz der Platte gegen Luftströmungen. Ein prinzipieller Mißstand bei der Messung der thermomagnetischen Effekte liegt darin, daß das Temperaturgefälle in der Platte — wenigstens bei der Mehrzahl der Metalle — ziemlich groß gewählt werden muß, um einen gut meßbaren Effekt zu bekommen. Dadurch entfällt natürlich der Begriff der mittleren Plattentemperatur, zumal wenn die Effekte stark von der Temperatur abhängen. Man kann zwar dadurch, daß man entweder

Temperaturgefälle oder die sogenannte mittlere Plattentemperatur variiert, den Einfluß der Temperatur angenähert ermitteln. Jedenfalls aber erhellt aus dem Gesagten, daß die Messung der thermomagnetischen Effekte nur mit einer mäßigen Genauigkeit ausgeführt werden kann, die außerdem bei verschiedenen Metallen sehr differiert.

Herrscht in einer Platte ein konstantes großes Temperaturgefälle, so kann man angenähert den Temperatureinfluß finden, indem man an mehreren gegenüberliegenden Stellen Elektroden anbringt. Eine eigenartige Methode zur Untersuchung des Potentialeffekts hat Barlow angegeben, die in manchen Fällen vorteilhaft anwendbar sein dürfte. Er schickt durch die von einem Wärmestrom durchflossene Platte einen elektrischen Strom, dessen Richtung und Stärke so gewählt wird, daß sich an den Elektroden galvanomagnetische und thermomagnetische Potentialdifferenz gerade aufheben. Auf diese Weise können R und Q unter gleichen äußeren Verhältnissen verglichen werden.

Der transversale thermomagnetische Potentialeffekt wird durch Thermokräfte gefälscht, die von dem gleichzeitig auftretenden Temperatureffekt herrühren und die sich hier prozentual stärker bemerkbar machen als dies bei den galvanomagnetischen Effekten der Fall ist. Da eine Abhilfe durch Bäder ausgeschlossen ist, so muß dieser Fehlerquelle Rechnung getragen werden, sofern nicht Elektroden aus gleichem Material Verwendung finden können. Ist Q' der Koeffizient, der sich ohne Berücksichtigung der Korrektur ergibt, S der Koeffizient des Temperatureffekts, Θ die Thermokraft zwischen Platten- und Elektrodenmaterial, so ergibt sich der korrigierte Wert des Koeffizienten $Q = Q' \mp \Theta S$, wobei das positive oder negative Vorzeichen zu wählen ist, je nachdem die Störung den Effekt vermindert oder vermehrt.

Bei der Kompensationsmethode von Barlow können Fehler aus dieser Störungsquelle nahezu vermieden werden durch schnelles Arbeiten nach vorherigem Ausprobieren des Kompensationsstromes, da sowohl die galvanomagnetischen wie die thermomagnetischen Temperaturdifferenzen geraume Zeit zu ihrer Ausbildung erfordern.

In der folgenden Tabelle sind für die untersuchten Stoffe die Werte von Q zusammengestellt, wobei bei starken Abweichungen der Angaben die größten und kleinsten genommen sind. Wo Q mit $\mathfrak{H}$ variiert, sind die mit kleinem $\mathfrak{H}$ gefundenen Werte gewählt; bei einigen Metallen ist der Temperatureinfluß untersucht worden; bei diesen sind die Temperaturkoeffizienten α beigefügt.

Tabelle 12.

	$Q \cdot 10^6$				$Q \cdot 10^6$		
	Größter Wert	Kleinster Wert	α		Größter Wert	Kleinster Wert	α
Tellur	−360000			Kohle	100		
Wismut	132000	unbe-		Stahl	+ 1660	710	+ 0,004
		stimmt		Eisen	1560	1050	
Antimon	17600	8870	− 0,004	Silber	430	46	
Nickel	8900	2000	+ 0,004	Kupfer	270	90	+ 0,005
Heuslers				Zink	240	54	
Legier-				Iridium	5	2?	
ungen	7000	1600	− 0,006	Blei	5?		
Kobalt	2240	1800	+ 0,0084	Zinn	4?		
Palladium	130	50					

Die Zahlen schwanken nicht in einem so großen Bereiche wie bei R, auffallend ist, daß die Vorzeichen zum Teil ganz andere sind. Was die Abhängigkeit von der Feldstärke betrifft, so ist Q bei der Mehrzahl der Metalle unabhängig von $\mathfrak{H}$; bei den ferromagnetischen Metallen anscheinend von der Magnetisierung.

Eine besondere Besprechung erfordert auch hier wieder das Wismut. Platten aus elektrolytischem Wismut sind untersucht von van Everdingen, Yamaguchi und Lloyd. Hierbei haben sich zum Teil widersprechende Resultate ergeben. Nach van Everdingen kann der Effekt bei ein und derselben Platte verschiedenes Vorzeichen haben, je nach Feldstärke und Temperatur. Lloyd hingegen findet nur einerlei Vorzeichen und sucht den Vorzeichenwechsel bei van Everdingen durch nicht genügende Berücksichtigung der vom transversalen Temperatureffekt herrührenden Störungen zu erklären. Aus den Angaben von van Everdingen ergibt sich jedoch, daß diese Fehlerquelle, die er erkannt und deren maximalen Einfluß er bestimmte, nicht ausreicht, um die Umkehr des Vorzeichens zu bewirken. Es scheint, daß diese Verschiedenheiten durch geringe Materialunterschiede bedingt sind; dafür spricht auch der Umstand, daß Yamaguchi bei einer Platte die Umkehr fand, bei einer anderen auf gleiche Weise hergestellten nicht. Dementsprechend lassen sich über die Abhängigkeit des Koeffizienten Q von der Feldstärke keine bestimmten Angaben machen, ebensowenig über den Einfluß der Temperatur. Beschränkt man sich jedoch auf Platten, bei denen kein Vorzeichenwechsel beobachtet wurde, so kann man sagen, daß Q mit wachsender Feldstärke und abnehmender Temperatur zunimmt.

Lloyd sowohl wie Yamaguchi haben einen Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und transversaler thermomagnetischer Potentialdifferenz gesucht, wobei die Widerstandsänderung in der wärmedurchströmten Platte gemessen wurde. Nach Lloyd findet wenigstens bei höheren Feldstärken eine angenäherte Proportionalität zwischen $m = Q\,\mathfrak{H}$ und $\frac{\Delta w}{w}$ statt, was auch Yamaguchi, allerdings nur bei tiefen Temperaturen, bestätigt fand.

Lownds hat die transversale thermomagnetische Potentialdifferenz an einem Wismutkristall untersucht, wobei der Wärmestrom teils senkrecht, teils parallel zur Hauptachse gerichtet war, gegen die Feldrichtung verlief er immer senkrecht. Im ersten Fall war die auftretende Potentialdifferenz mehr wie doppelt so groß, sie war in beiden Fällen bei tiefen Temperaturen größer als bei höheren. In dem Falle, wo die Hauptachse dem Wärmestrom parallel lag, trat bei einer Mitteltemperatur von 73^0 ein Zeichenwechsel ein, bei höheren Feldstärken aber wurde das Vorzeichen wieder normal. Da die Störungen durch den thermomagnetischen Temperatureffekt nicht berücksichtigt sind, so dürften die quantitativen Angaben — zumal bei niedrigen Feldstärken, wo die Störungen die gleiche Größe erreichen können wie die gesuchte Potentialdifferenz — ziemlich unzuverlässig sein.

Über Legierungen des Wismuts mit Blei liegen — allerdings nur relative — Messungen von van Aubel vor. Ein geringer Bleizusatz erhöht Q beträchtlich, es erreicht bei einem Bleigehalt von $^1/_2$ Proz. etwa den doppelten Wert bezogen auf reines Wismut; bei weiterem Bleizusatz nimmt es wieder ab. Nach v. Ettingshausen und Nernst bewirkt Zinnzusatz auch in kleinen Mengen eine Verkleinerung von Q.

§ 6.

Der transversale thermomagnetische Temperatureffekt kann, wie bereits erwähnt, als Drehung der Isothermen betrachtet werden; der Drehungswinkel ψ ist dann gegeben durch $\tan \psi = S\,\mathfrak{H}$. Der Effekt ist sehr klein, die Messung erfolgt in gleicher Weise wie beim galvanomagnetischen Temperatureffekt. Die Fehlerquellen sind teils dieselben wie dort, teils wie sie beim thermomagnetischen Potentialeffekt auftreten. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte für S für die untersuchten Metalle zusammengestellt.

Tabelle 13.

S . 10⁸		S . 10⁸		S . 10⁸	
Wismut . . .	— 200	Platin . . .	— 2	Stahl	+ 69
Nickel . . .	45	Iridium . . .	+ 5	Antimon . . .	200
Silber . . .	41	Zink	13	Tellur . . .	400
Kupfer . . .	18	Kobalt . . .	13		
Palladium . .	3	Eisen . . .	39		

Die vorstehenden Werte sind mit Ausnahme des von Lloyd bestimmten Wertes von Tellur den Angaben von Zahn entnommen, da von anderen Beobachtern nur Wismut und Antimon untersucht sind. Bei Wismut ist das Vorzeichen nicht sicher, da es sich bei einer anderen Platte von Zahn als positiv ergab. Auch Barlow hat es positiv gefunden, während es sonst negativ gefunden wurde. Auf Verunreinigungen sind diese verschiedenen Vorzeichen nicht zurückzuführen, da die von Zahn untersuchte Platte mit positivem S aus demselben Stück geschnitten war wie eine mit negativem S. Vielleicht ist der Unterschied auf verschiedene Kristallstruktur zurückzuführen.

Bei Wismut ist S nicht unabhängig von $\mathfrak{H}$, sondern nimmt nach den wenigen vorliegenden Messungen mit steigender Feldstärke ab, ferner wächst es mit steigender Temperatur. Bei Antimon nimmt S mit steigender Temperatur ab, bei Nickel anscheinend zu, allerdings ist der untersuchte Temperaturbereich sehr klein.

Auffallend ist der Umstand, daß alle untersuchten Metalle das gleiche Vorzeichen für S wie für R haben, auch ist die Reihenfolge der Metalle angenähert dieselbe, nur Palladium und Kupfer haben ihre Stellung umgetauscht.

§ 7.

Der longitudinale thermomagnetische Potentialeffekt. Man kann denselben messen als scheinbare Änderung der Thermokraft durch Magnetisierung. Verbindet man nämlich zwei in der Längsrichtung der wärmedurchströmten Platte gelegene Punkte durch eine Galvanometerleitung, so stellt dies ein Thermoelement der Kombination Platten- gegen Elektrodenmaterial dar; durch das Feld wird eine Änderung des bestehenden Dauerausschlages bewirkt. Wie aber schon v. Ettingshausen und Nernst zeigten, ist diese Änderung unabhängig vom Elektrodenmaterial; da der longitudinale Temperatureffekt sehr klein ist, können die durch ihn bedingten Störungen nahezu vernachlässigt werden. Nach Defregger soll es sich zwar doch um einen Vorgang in den Lötstellen handeln; er erhielt bei einer Wismutplatte

den Effekt verschieden, je nachdem er an Kupfer- oder an Wismutelektroden beobachtete. An letzteren war die Änderung nahezu verschwindend. Dies rührte aber daher, daß auch in den Wismutelektroden ein Temperaturgefälle im Felde bestand, also in den Elektroden eine gleich große longitudinale thermomagnetische Potentialdifferenz und zwar wegen des entgegengesetzten Temperaturgefälles in entgegengesetztem Sinne auftrat. Lownds zeigte ferner direkt, daß die Thermokraft der Kombination Wismut-Kupfer nicht durch ein Feld geändert wird, wenn man nur dafür sorgt, daß im Felde selbst kein Temperaturgefälle besteht. Auch ein Kontrollversuch mit zwei Thermoelementen, wobei das eine seine Lötstellen im Felde hatte, das andere außerhalb, ergab, daß es sich nicht um einen Vorgang in den Lötstellen handelt. Denn die durch das Feld hervorgerufene Änderung war in beiden die gleiche, wenn beide in den im Felde befindlichen Wismutteilen ein gleiches Temperaturgefälle erteilt bekamen.

Die longitudinale thermomagnetische Potentialdifferenz ist beobachtet worden in Tellur, Wismut und seinen Legierungen, außerdem in den ferromagnetischen Metallen. Über Tellur liegen keine Zahlenangaben vor. In Wismut ist der Effekt mit verschiedenen Vorzeichen beobachtet worden; doch dürfte dabei die Reinheit des Metalles in Frage kommen. Nach Grimaldi verläuft bei reinem Wismut der bei der Messung entstehende Longitudinalstrom dem Wärmestrom in der Platte entgegen, bei unreinem Wismut ist er ihm gleich gerichtet. Dies fand sich auch bei Versuchen von Zahn bestätigt.

Lownds stellt den Effekt dar durch $p = n\,(T_2 - T_1)$, worin n die elektromotorische Kraft in Mikrovolt für 1^0 Temperaturdifferenz bedeutet, und untersucht n als Funktion von $\mathfrak{H}$ und von der mittleren Temperatur $\frac{T_1 + T_2}{2}$. Bei elektrolytisch hergestelltem Wismut steigt n mit wachsender Feldstärke und abnehmender Temperatur; bei tiefen Temperaturen besitzt n für eine Feldstärke von 2000—3000 Gauß anscheinend ein Maximum, worauf es bei höheren Feldstärken das Vorzeichen umkehrt. Zur Charakterisierung der Größenordnung diene die Angabe, daß n bei Zimmertemperatur für $\mathfrak{H} = 6000$ etwa 11 Mikrovolt beträgt. Auch von van Everdingen liegen Messungen an elektrolytischem Wismut vor. Nach ihm zeigt die scheinbare Änderung der Thermokraft die nämliche Abhängigkeit von der Feldstärke wie die Widerstandsänderung, läßt sich also darstellen durch die Beziehung $100\,p = C_2\,\mathfrak{H}^2/(1 + C_1\,\mathfrak{H})$ Mikrovolt, worin $C_1 = 0{,}2341$, $C_2 = 0{,}6663$ und die Einheit von $\mathfrak{H} = 1$ Kilogauß ist. Doch ist diese Formel nur

für einen geringen Temperaturbereich aufgestellt; bei tiefen Temperaturen dürfte sie nach Lownds versagen.

Für kristallinisches Wismut liegt eine Arbeit von Lownds vor. Falls der Wärmestrom der Hauptachse parallel ist, so sind die Resultate ähnlich wie bei elektrolytischem Wismut; steht er jedoch senkrecht dazu, so fallen die Werte von n sehr klein aus und sind nur bei hohen Temperaturen und geringen Feldstärken zu erhalten.

Wismutlegierungen sind mehrfach untersucht worden, solche mit Zinn von v. Ettingshausen und Nernst, sowie von Spadavecchia, Legierungen mit Blei von Spadavecchia und von van Aubel. Auf Einzelheiten einzugehen würde zu weit führen, nur kurz soll erwähnt werden, daß durch geringe Zusätze von Zinn oder Blei n verkleinert wird bis zur Zeichenumkehr; bei etwas größeren Zusatzmengen kann der Effekt aber mit umgekehrtem Vorzeichen bedeutend größer werden als bei reinem Wismut. Steigt der Prozentgehalt noch weiter, so kann wieder Zeichenwechsel eintreten. So findet nach Spadavecchia ein Zeichenwechsel statt bei

Zinngehalt	Bleigehalt
zwischen 0,06 und 0,11 Proz.	zwischen 0,10 und 0,15 Proz.
„ 0,25 „ 2,0 „	bei ca. 50 Proz.
„ 80 „ 83 „	

Die Resultate von v. Ettingshausen und Nernst stehen nicht völlig im Einklang mit dem vorstehend erwähnten, doch dürfte, wie schon an anderer Stelle ausgeführt wurde, ihr Wismut nicht rein gewesen sein; hierfür spricht auch der Umstand, daß in dem als rein bezeichneten Wismut die longitudinale Potentialdifferenz in dem Sinne auftrat, wie dies von Grimaldi für unreines gefunden wurde; dadurch entfällt natürlich der erste Zeichenwechsel.

Die Abhängigkeit des Effekts von der Feldstärke ist bei den Legierungen je nach dem Prozentgehalt verschieden, doch wächst p immer mit wachsendem $\mathfrak{H}$. Bemerkenswert ist, daß für diese Legierungen die thermoelektrische Reihe mit der Reihenfolge des thermomagnetischen Effekts angenähert parallel läuft.

Für die ferromagnetischen Metalle sind die Arbeiten von Houllevigue und von Moreau zu erwähnen. Die Erscheinung ist hier kompliziert, da das Vorzeichen von der Feldstärke abhängig ist. Bei kleinem $\mathfrak{H}$ ist das auftretende Potentialgefälle dem bestehenden Temperaturgefälle gleichgerichtet, erreicht bei mittlerer Temperatur für eine Feldstärke von etwa 3000 Gauß ein Maximum, verschwindet dann, bei Nickel für $\mathfrak{H} =$ ca. 4500, bei Eisen und Stahl etwa bei der doppelten

Feldstärke und nimmt bei höheren Feldstärken entgegengesetzte Richtung an. Der Zeichenwechsel erfolgt bei desto niedrigeren Feldstärken, je höher die mittlere Plattentemperatur ist. Die Maximalwerte von n sind etwa 10 mal kleiner als bei Wismut.

Alle vorstehenden Mitteilungen über den longitudinalen Potentialeffekt beziehen sich auf den Fall der transversalen Magnetisierung, doch ist er auch für longitudinale Magnetisierung beobachtet worden. Nach Barlow wird er für diesen Fall bei reinem Wismut etwa halb so groß gefunden als bei transversalem Feld.

§ 8.

Der longitudinale thermomagnetische Temperatureffekt oder Änderung des thermischen Leitvermögens. Der Nachweis, daß in einer wärmedurchströmten Wismutplatte durch Magnetisierung eine Änderung des longitudinalen Temperaturgefälles auftritt, ist nicht schwer, indessen ist es recht umständlich, die Änderung des Wärmeleitvermögens aus solchen Messungen einigermaßen genau zu bestimmen. Die Messung erfolgt mit drei Thermoelementen, die in der Längsrichtung in gleichem Abstand voneinander befestigt sind; aus der Änderung der angezeigten Temperaturen wird in bekannter Weise die Änderung des Leitvermögens berechnet. Auch die Methode der Schmelzfiguren von Sénarmont-Voigt hat mehrfach Anwendung gefunden.

Der Effekt ist beobachtet worden bei Wismut, Tellur, Eisen für transversale Magnetisierung, bei Eisen und Nickel für longitudinale Magnetisierung.

Beobachtungen an Wismut. Versuche von Righi und von Leduc hatten ergeben, daß das Wärmeleitvermögen im Felde in gleicher Weise abnehme wie die elektrische Leitfähigkeit. Nach v. Ettingshausen soll jedoch die thermische Leitfähigkeit viel weniger durch das Feld beeinflußt werden als die elektrische. van Everdingen bestimmte für eine Platte aus elektrolytischem Wismut das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten außer Feld und im Felde von 6000 Gauß $\varkappa_0 : \varkappa_{6000} = 1{,}058$, ein Wert, den er eher für zu groß als für zu klein hält; die Mitteltemperatur des untersuchten Teils der Platte war etwa 26^0. Für dieselbe Platte berechnet sich aus seinen Daten das Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten $\sigma_0 : \sigma_{6000} = 1{,}142$ für eine Temperatur von 20^0. Der Temperatureinfluß läßt sich überschlagen mit Hilfe der ebenfalls von van Everdingen herrührenden Tabelle 8[1]), Seite 190; für 26^0 be-

1) Die Tabelle ist für eine andere Platte aus elektrolytischem Wismut aufgestellt, doch berechnet sich für 20^0 daraus $\sigma_0 : \sigma_{6000} = 1{,}149$, so daß die Platten offenbar als sehr ähnlich anzusehen sind.

rechnet sich damit $\sigma_0 : \sigma_{6000} =$ ca. 1,13. Demnach dürfte in der Tat das thermische Leitvermögen weniger stark durch das Magnetfeld beeinflußt werden als das elektrische; genaue Messungen über die Abhängigkeit von der Feldstärke liegen nicht vor, unter Feldstärken von 3000 Gauß ist nach Blyth der Effekt sehr klein.

In einem Wismutkristall hat Lownds die Änderung des thermischen Leitvermögens nach der Schmelzfigurenmethode untersucht. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten senkrecht und parallel zur Hauptachse ergab sich $\varkappa_{\perp} : \varkappa_{\parallel}$ ohne Feld = 1,42, im Felde von 5000 Gauß = 1,80. Parallel zur Achse hat also das Leitvermögen stärker abgenommen. Das entsprechende Verhältnis der elektrischen Leitfähigkeiten war 1,78 ohne, 1,87 im Feld.

Das thermische Leitvermögen von Tellur soll nach Versuchen mehr qualitativer Art von Lloyd in einem Felde von 4700 Einheiten eine Abnahme von etwa 10 Proz. erfahren.

Beobachtungen an Eisen und Nickel. Die Messungen an Eisen haben zu sehr widersprechenden Ergebnissen geführt. So fanden Naccari und Bellati, ebenso Fossati überhaupt keine Änderung, Tomlinson und Trowbridge bei transversaler Magnetisierung Zunahme, während die übrigen Beobachter bei transversaler und longitudinaler Magnetisierung Abnahme fanden. Doch auch die Beobachter, die übereinstimmend Abnahme konstatierten, machen über die Art und Größe sehr verschiedene Angaben. Bei den Versuchen von Korda und Lafay wurden runde Eisenscheiben auf die Pole eines Magneten gelegt und die Wärmeleitung durch Erhitzen des Zentrums mittels Schmelzfiguren untersucht. Korda fand das Leitvermögen in der Verbindungslinie der Pole kleiner als senkrecht dazu, was Lafay auf Störungen durch Luftströmungen zurückführt. Nach der gleichen Methode erhält Schmaltz für Nickel das nämliche Resultat wie Korda für Eisen, wobei die von Lafay erwähnten Störungen berücksichtigt werden. Quantitativen Wert haben diese Versuche wegen der schlecht definierten Verhältnisse wohl nicht.

Aber auch die Resultate, die sich bei reiner Transversal- bezw. Longitudinalmagnetisierung ergeben, stimmen wenig befriedigend überein. Es genüge daher die Angabe, daß mit wachsender Feldstärke bezw. magnetisierender Kraft die Widerstandsabnahme wächst; in hohen transversalen Feldern sind Beträge bis zu 3 Proz., bei longitudinaler Magnetisierung bis zu 10 Proz. beobachtet worden.

§ 9.

Beziehungen der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte untereinander und zu anderen Erscheinungen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß je größer bei einem Metall der Halleffekt ist, auch die übrigen Effekte um so größer ausfallen; daß aber diese Regel nicht allgemein zutrifft, zeigt am besten Tellur, bei dem die anderen Erscheinungen im Vergleich zum Halleffekt verhältnismäßig schwach ausgeprägt sind.

Schon Nernst hat darauf hingewiesen, daß, wenn man nach der Größe ordnet, die Reihenfolge der Metalle für die Koeffizienten R und Q nahezu dieselbe ist. Allerdings ist die Verteilung der Vorzeichen bei dieser Anordnung völlig regellos. Noch auffälliger wird die Übereinstimmung, wenn man Q durch das zugehörige Wärmeleitvermögen k dividiert; die Reihen von R und Q/k laufen dann dermaßen parallel, daß das Verhältnis Rk/Q wenigstens der Größenordnung nach konstant ist. Nernst drückt dies derartig aus, daß er sagt, jeder Grammkalorie beim thermomagnetischen Effekt sei angenähert eine Einheit der Elektrizitätsmenge beim galvanomagnetischen gleichwertig; doch bemerkt Nernst selbst, daß es dieser Regel wegen der wechselnden Vorzeichen an innerer Wahrscheinlichkeit fehle.

Einen Zusammenhang der Koeffizienten R und Q geben die Theorien von Moreau und von Voigt. Moreau findet die Beziehung $Q = -R\varrho\sigma$, worin ϱ die Thomsonwärme, σ die elektrische Leitfähigkeit bedeutet. Voigt gelangt zu einer anderen Gleichung, nämlich $Q = -R\Theta\sigma$, worin Θ die erste thermoelektrische Konstante und mit ϱ verknüpft ist durch $\varrho = -T\frac{\partial \Theta}{\partial T}$. Einen Vergleich beider Resultate mit der Beobachtung stellt die nachfolgende von Moreau berechnete Tabelle 14 dar.

Die Werte von Q sind den Beobachtungen von Nernst entnommen, die zur Berechnung erforderlichen Größen R, σ, ϱ, Θ stammen aus sehr verschiedenen Quellen, die Zahlen für R von v. Ettingshausen und Nernst, die anderen aus Arbeiten von Dewar, Righi, Tait, Knott, Battelli. In Anbetracht der verschiedenen Provenienz der Berechnungsdaten dürfte man auf die etwas bessere Übereinstimmung der nach Moreau berechneten Werte mit den beobachteten nicht allzuviel Gewicht legen; doch hat die Gleichung von Moreau vor der Voigtschen noch den Vorzug, die Vorzeichen richtig wiederzugeben. Es wäre eine quantitative Prüfung dieser Formeln jedenfalls sehr wünschenswert, wobei aber alle Größen an ein und demselben

Tabelle 14.

	Q beobachtet	Q berechnet nach Moreau	Q berechnet nach Voigt
Wismut	— 0,196	— 0,149	— 0,291
Antimon	— 0,0094	— 0,0090	— 0,0097
Nickel	$\mp$ 0,0073	— 0,0026	— 0,0039
Kobalt	$\mp$ 0,00154[1]	+ 0,00175	+ 0,00094
Eisen	+ 0,00156	+ 0,00156	— 0,0018
Stahl	+ 0,00060	+ 0,00062	— 0,00114
Kupfer	— 0,000073	— 0,000084	— 0,000047
Zink	— 0,000054	— 0,000046	— 0,000018

Stück gemessen werden müßten. Für die ferromagnetischen Metalle liegen Messungen von **Moreau** vor, die für Eisen, Stahl und Kobalt die Gültigkeit der **Moreau**schen Beziehung erweisen; für Nickel jedoch ergeben sich beträchtliche Abweichungen.

In den vorstehend erwähnten Formeln sind auch die Leitfähigkeit und die thermoelektrischen Eigenschaften zu den Effekten im Magnetfeld in Beziehung gebracht worden. Daß hier ein Zusammenhang besteht, erhellt auch ohne jede theoretische Vorstellung, wenn man diese Effekte bezw. Eigenschaften der Größe nach ordnet und die Reihen vergleicht. Im allgemeinen kann man sagen, daß der Halleffekt bei einem Metall um so ausgeprägter ist, je höher sein spezifischer Widerstand ist. Auf Legierungen darf man dies jedoch nicht ausdehnen, da Legierungen, die wie Neusilber, Manganin, Konstantan einen hohen spezifischen Widerstand haben, doch einen sehr kleinen Halleffekt aufweisen.

Ordnet man unter Berücksichtigung des Vorzeichens, so wird die Reihe für den Halleffekt nahezu identisch mit der thermoelektrischen Reihe, eine eklatante Ausnahme macht nur Kobalt. Auch viele Legierungen fügen sich hier der Reihe ein, so die Legierungen des Wismuts mit Zinn, Antimon und Wismutsulfid. Konstantan allerdings nicht; während ihm seine Stelle in der thermoelektrischen Reihe einen großen negativen Rotationskoeffizienten zuweisen würde, besitzt es nach **Zahn** nur einen sehr kleinen negativen.

Bei einer Vergleichung der im Magnetfeld auftretenden Effekte untereinander ist man zunächst geneigt, R mit Q, und P mit S zu

1) Von **Nernst** mit negativem Vorzeichen beobachtet, nach **Moreaus** Beobachtungen jedoch positiv zu rechnen, doch hat auch **Zahn** Q mit gleichem Vorzeichen wie **Nernst** beobachtet.

vergleichen. Wenn man jedoch, wie dies schon v. Ettingshausen tat, den galvanomagnetischen Temperatureffekt als eine Umkehrung des thermomagnetischen Potentialeffekts auffaßt, so müßte man ein Parallellaufen von Q und P erwarten. Dies wird auch durch Beobachtungen von Zahn gerechtfertigt; es ergab sich, daß die Reihenfolge der Metalle, wenn man nach der Größe von Q bezw. P ordnet, für beide Effekte die gleiche wird; dabei hat, wenn man die hier durchgeführte Definition der Vorzeichen beibehält, Q stets das entgegengesetzte Vorzeichen wie P.

Nach Zahn ergibt sich ferner ein Parallelgehen von R und S, und zwar hier mit gleichem Vorzeichen. Noch auffälliger wird dieser Parallelismus, wenn man nicht die Koeffizienten R und S, sondern die Drehungswinkel φ und ψ der Äquipotential- bezw. Isothermallinien einander gegenüberstellt. In der folgenden Tabelle ist dies für $\mathfrak{H} = 10\,000$ Gauß geschehen; für die ferromagnetischen Metalle wurden die Werte von R und S, die bei kleinen Feldstärken gewonnen waren, zugrunde gelegt, als ob R und S von $\mathfrak{H}$ unabhängig wären, was zu Vergleichszwecken erlaubt ist, da R und S in gleicher Weise von $\mathfrak{H}$ abhängen.

Tabelle 15.

	φ = arc tang. $R\sigma\mathfrak{H}$	ψ = arc tang $S\mathfrak{H}$		φ = arc tang. $R\sigma\mathfrak{H}$	ψ = arc tang. $S\mathfrak{H}$
Tellur	$+3^{0}\,8'$	$+2^{0}\,16'$	Iridium	$1,4'$	$1,7'$
Antimon	$2^{0}\,59'$	$1^{0}\,9'$	Platin	$-\ 0,6'$	$-\ 0,7'$
Stahl	Zwischen [1]		Palladium	$1,0'$	$0,9'$
	$20'$ u. $6'$	$24'$	Kupfer	$8,9'$	$7,9'$
Eisen	$22'$	$13'$	Silber	$18'$	$14'$
Kobalt	$4,7'$	$3,8'$	Nickel	$20'$	$11'$
Zink	$6,2'$	$4,4'$	Wismut	$24^{0}\,30'$	$1^{0}\,10'$

Mit Ausnahme der Werte von Tellur, die von Lloyd und v. Ettingshausen herrühren, sind die Koeffizienten R und S den Arbeiten von Zahn entnommen, die Werte von σ teils von Zahn, teils aus Tabellen.[2] Im allgemeinen ist ψ kleiner wie φ, doch sind die Größen-

1) Da σ in diesem Bereich schwankt; an der untersuchten Platte ist es leider nicht gemessen.

2) Die Leitfähigkeit von Tellur ist einer Arbeit von v. Ettingshausen entnommen; der in den Tabellen von Landolt und Börnstein, III. Auflage, angegebene Wert ist sicher falsch, da hiernach Tellur nur 15 mal schlechter wie Silber leiten würde, während v. Ettingshausen $\frac{1}{1300}$ angibt, bezogen auf Quecksilber = 1.

ordnungen von φ und ψ die gleichen. Wismut darf allerdings nicht beigezogen werden, es nimmt auch hier eine auffallende Ausnahmestellung ein. Da, wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, Wismutplatten aus dem gleichen Stück verschiedenes Vorzeichen für S zeigen, ist nicht einmal die Stellung in der Reihe sicher. Sieht man aber von Wismut zunächst ab, so ist die Übereinstimmung der Werte doch eine derartige, daß ein besonders naher Zusammenhang der Koeffizienten R und S wahrscheinlich wird.

Man könnte versucht sein, auch die Longitudinaleffekte in gleicher Weise einander zuzuordnen. Es entspräche dann der galvanomagnetische Potentialeffekt, d. h. die Änderung des elektrischen Leitvermögens dem thermomagnetischen Temperatureffekt, d. h. der Änderung des thermischen Leitvermögens. Die andere Gruppe würde gebildet durch den galvanomagnetischen Temperatureffekt, der sich als Peltiereffekt darstellen läßt, und durch den thermomagnetischen Potentialeffekt, d. h. durch die scheinbare Änderung der Thermokraft. Eine solche Zusammenstellung hat zweifellos viel Verlockendes für sich, doch muß betont werden, daß die vorliegenden experimentellen Untersuchungen nicht ausreichen, dieselbe zu rechtfertigen.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften eines Metalls und seinen galvanomagnetischen bezw. thermomagnetischen Effekten besteht nicht. Zwar sind diese Effekte bei den stark diamagnetischen und den ferromagnetischen Metallen besonders stark ausgeprägt, doch treten bei beiden Gruppen verschiedene Vorzeichen auf. Bemerkenswert ist nur, daß im allgemeinen die Effekte bei diamagnetischen Metallen mit abnehmender Temperatur, bei den ferromagnetischen mit steigender Temperatur wachsen.

Zieht man aus dem vorliegenden Referat das Resumé, so fällt zunächst auf, daß bei der bisherigen Erforschung der galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte das Wismut das hauptsächlichste Versuchsmaterial abgegeben hat. Andererseits dürfte aber auch daraus hervorgehen, daß zur Erzielung definierter Verhältnisse wohl kein anderes Metall so ungeeignet ist, wie gerade Wismut. Zweifellos ist es bei anderen Metallen — vielleicht von Tellur abgesehen — sehr viel schwerer, die Effekte auch nur einigermaßen genau zu messen, doch wird die geringere Genauigkeit weit aufgewogen durch die viel größere Sicherheit und Reproduzierbarkeit der gewonnenen Resultate. Es wäre daher sehr zu wünschen, daß auf andere Metalle auch nur ein Bruchteil der bisher auf Wismut verwendeten Arbeit aufgewandt würde. Zumal im Interesse der Elektronentheorie der Metalle, die

bisher gezwungen war, ihre Ergebnisse, soweit sie sich auf Vorgänge im Felde bezogen, durch Beobachtungen an Wismut allein zu prüfen.

Nachträge.

Zu § 1. Das Zustandekommen des Halleffekts war definiert worden als eine Drehung der Äquipotentiallinien in einer in ihrer Längsrichtung durchströmten Platte. Tatsächlich wird auch nur die Drehung der Niveaulinien beobachtet; von der Theorie wird jedoch eine Drehung der Stromlinien gefordert. Der scheinbare Widerspruch erklärt sich dadurch, daß die Verhältnisse am Rande der Platte von Einfluß sind; wird die Platte, wie es bei der üblichen Versuchsanordnung geschieht, von einem Nichtleiter begrenzt, so ist der Rand gewissermaßen eine erzwungene Stromlinie. Denkt man sich hingegen einer kreisförmigen Platte den Strom im Zentrum zugeführt und längs der Peripherie abgenommen, — es möge beispielsweise eine Wismutkreisplatte auf einen dicken Kupferring gelötet sein, — so kann eine Drehung der Äquipotentiallinien nicht auftreten, die Hallwirkung kann sich nur kundgeben durch eine Änderung der Potentialdifferenz zwischen Zentrum und Peripherie, d. h. eine scheinbare Widerstandsänderung. Die Linien gleichen Potentials sind auch im Magnetfelde konzentrische Kreise. Hingegen muß man sich hier die — ohne Feld radialen — Stromlinien gedreht denken, derart, daß sie durch das Feld zu logarithmischen Spiralen deformiert werden. Dieser Einfluß der Randbedingungen ist ausführlich im Boltzmann diskutiert worden.

Zu § 3. Verschiedenes Verhalten des Wismutwiderstandes gegen Wechsel- und Gleichstrom. Nach Fertigstellung des Referates erschien eine Untersuchung von Pallme König[1]), die den Widerstand des Wismuts im veränderlichen Magnetfelde und für veränderlichen Meßstrom behandelt. Der erste Teil bezieht sich demnach auf eine eventuelle zeitliche Trägheit des Wismuts im Magnetfelde, die sogenannte viskose Hysteresis, die früher von Eichhorn nachgewiesen worden war. Pallme König findet im Gegensatz zu Eichhorn, daß eine solche Trägheit — wenn überhaupt vorhanden — kleiner ist als $3{,}6 \cdot 10^{-6}$ Sekunden.

Das abweichende Resultat von Eichhorn erklärt Pallme König durch verschiedene Fehlerquellen. Wie schon Sadowsky gezeigt hat, ergibt sich der Wismutwiderstand verschieden, je nachdem er mit konstantem oder mit ansteigendem bezw. abfallendem Meßstrom bestimmt

1) P. Pallme König, Ann. d. Phys. 25, 921, 1908. Dissertation, Leipzig 1907.

wird. Eichhorn hat nun bei ruhender Spirale mit Gleichstrom, bei bewegter mit variablem Strom gemessen. Auch auf andere Fehlerquellen in der Anordnung von Eichhorn wird hingewiesen. Bezüglich der Methode von Pallme König, bei welcher mittels eines Pendelunterbrechers gleichzeitig Widerstand und zugehörige Feldstärke gemessen werden, sowie der ausführlich diskutierten Fehlerquellen muß auf die interessante Originalabhandlung verwiesen werden.

Die Versuche mit veränderlichem Meßstrom bei konstantem bezw. ohne Feld führten zu den gleichen Ergebnissen wie die Untersuchungen von Sadowsky und von Simpson. Der Wechselstromeffekt des Wismuts, d. h. die Verschiedenheit des Wechselstromwiderstandes gegen den Gleichstromwiderstand besteht demnach nicht in einer Ohmschen Widerstandsänderung, sondern in einer Energie aufspeichernden. Da ferner diese scheinbare Widerstandsänderung nicht nur von der Frequenz, sondern auch von der Stärke des verwendeten Stromes abhängt, so läßt sich dieser Wismuteffekt nicht mit der Wirkung einer reinen Selbstinduktion vergleichen, sondern mit einer Selbstinduktion aus einem Material variabler Permeabilität.

Daß die Widerstandsänderung bei Wechselströmen nur eine scheinbare ist, wird noch durch Versuche mit Schwingungen erhärtet. Die Dämpfung, die Wismut in einem Kondensatorkreis hervorbringt, ist die gleiche, die ein gleich großer Widerstand aus Manganin bewirkt, ein Resultat, das mit den Versuchen von R. Gans in Übereinstimmung steht.

(Eingegangen 5. März 1908.)

Molekulares Feld und Ferromagnetismus (Bericht).

Von **Pierre Weiss.**

Unlängst hat Langevin[1]) zum erstenmal eine befriedigende kinetische Theorie des Dia- und Paramagnetismus entwickelt. Da diese die Grundlage für die hier zu erläuternde Theorie des molekularen Feldes bildet, soll sie zunächst kurz zusammengefaßt werden.

Die magnetischen Momente der Moleküle sind die Resultanten der magnetischen Momente der kreisförmigen Bahnen aller Elektronen im Atom. Entweder ist das resultierende Moment Null, wegen der dem Atom eigentümlichen Symmetrie, oder es ist von Null verschieden. Im

1) P. Langevin, Ann. Chim. Phys. (8) 5, 70, 1905.

ersten Falle besteht die Wirkung eines äußeren Feldes nur in einer sehr kleinen Deformation der Bahnen der Elektronen, welche den Diamagnetismus zur Folge hat. Die diamagnetische Polarisation ist also, mit den Versuchsresultaten übereinstimmend, von der Temperatur unabhängig. Ist das resultierende Moment von Null verschieden, so findet neben dieser ersten Wirkung eine andere, bedeutend größere statt, welche die erste vollständig überdeckt. Es übt nämlich das äußere Feld auf die Moleküle ein Drehmoment aus. Die verschiedenen Richtungen dieser elementaren magnetischen Momente entsprechen daher verschiedenen Werten der potentiellen Energie und das Boltzmann-Maxwellsche Verteilungsgesetz lehrt, wie, im Falle des statistischen Gleichgewichts, die Elementarmagnete sich unter die verschiedenen Richtungen verteilen. Das Resultat der Rechnung ist:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{cha}{sha} - \frac{1}{a}, \tag{1}$$

wo I die Magnetisierungsintensität, I_0 deren Maximum, wenn alle Elementarmagnete parallel sind, bedeuten. Die Größe a ist definiert durch

$$a = \frac{\mu H}{r T}, \tag{2}$$

wo H das magnetische Feld, μ das magnetische Moment eines Elementarmagnetes und $r T$ zweimal die kinetische Energie eines Freiheitsgrades des Moleküls bei der absoluten Temperatur T bedeuten. Diese Beziehung (1) ist durch die Kurve in Fig. 1 dargestellt. Sie gibt für kleine

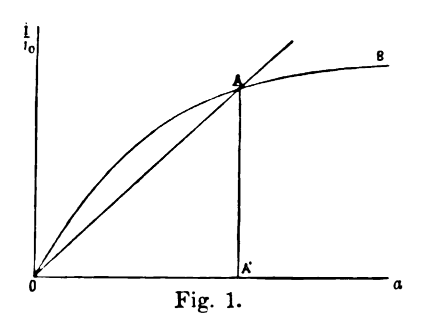


Fig. 1.

Werte von a eine sehr angenäherte Proportionalität zwischen I und a, d. h. zwischen I und H, bei gegebener Temperatur. Die entsprechenden schwachen Felder liegen allein in dem durch das Experiment erreichbaren Bereich. Für sehr hohe Werte des Feldes würde sich die absolute Sättigungsintensität I_0 ergeben.

Das erste Glied der Entwickelung von (1) nach Potenzen von a gibt die Suszeptibilität

$$\varkappa = \frac{I_0{}^2}{3p} \tag{3}$$

für ein paramagnetisches Gas, dessen Druck p ist. Bei konstant gehaltener Dichte ist also $\varkappa$ umgekehrt proportional mit der absoluten Temperatur, ein Gesetz, welches von Wiedemann und Plessner für die Lösungen der paramagnetischen Salze entdeckt und dessen Allgemeinheit bei den paramagnetischen Substanzen von P. Curie[1]) (2) gezeigt worden ist.

In der Folge werden wir diese Art der Temperaturabhängigkeit als für den rein paramagnetischen Zustand charakteristisch betrachten.

Es ist also die Magnetisierung das Resultat eines statistischen Gleichgewichtes der dem äußeren Felde und der thermischen Agitation unterworfenen Moleküle. Schon Langevin bemerkt, daß die hohen Magnetisierungsintensitäten der ferromagnetischen Substanzen, für deren Entstehung die erreichbaren äußeren Felder zu klein sind, nur dank den Wechselwirkungen der Moleküle zustande kommen können.

Die fundamentale Hypothese, mit welcher ich die Theorie auf die ferromagnetischen Körper ausgedehnt habe[2]), ist, daß jedes Molekül von der Gesamtheit der benachbarten Moleküle eine Wirkung erfährt, welche gleich ist derjenigen eines homogenen Feldes NI, welches der Magnetisierungsintensität I proportional und mit ihr gleichgerichtet ist. Ich nenne NI das molekulare Feld. Außerdem wird vorausgesetzt, daß, abgesehen von den Drehmomenten, die vom molekularen Felde herrühren, die Rotation der Moleküle ebenso frei ist wie in einem Gas. Über die potentielle Energie der Translationsbewegung der Moleküle wird keine Voraussetzung gemacht.

Wenn das molekulare Feld, in Abwesenheit eines äußeren Feldes, allein existiert, wird die Gleichung (2) . . .

$$I = a\frac{rT}{\mu N}. \tag{4}$$

Die beiden Gleichungen (1) und (4) bestimmen den Wert I, bei einer gewissen Temperatur, vermittels der Hilfsvariabeln a. Es ist leicht einzusehen, daß nicht $I = 0$, $a = 0$, sondern im allgemeinen ein von Null verschiedener Wert von I einem stabilen Gleichgewichte entspricht. Der Zusammenhang zwischen I und T ist durch die Kurve

1) Du Bois, Rapp. Congr. Int. de Phys., t. II, p. 485.

2) J. de Phys. (4) 6, 661, 1907.

Fig. 2 dargestellt. Nach der erweiterten Langevinschen Theorie könnte die Magnetisierungsintensität nur durch unerreichbar große äußere Felder in wesentlicher Weise vergrößert werden. I kann also nur das bedeuten, was man gewöhnlich die Sättigungsintensität bei der Temperatur T nennt und mit der absoluten Sättigung I_0 nur beim absoluten Nullpunkte übereinstimmt. Die Eigenschaften der ferromag-

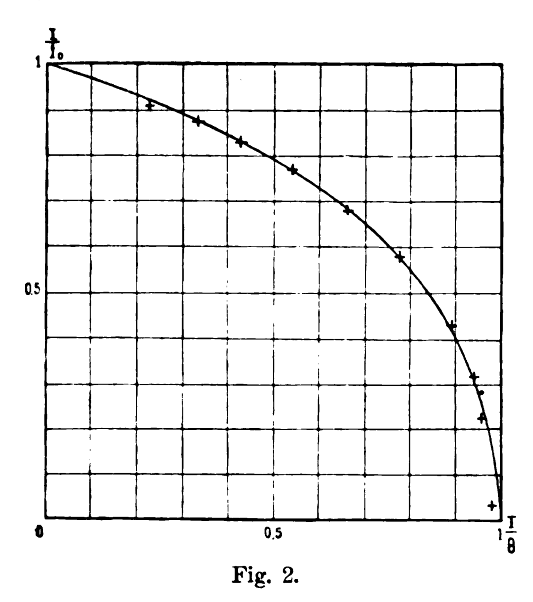


Fig. 2.

netischen Kristalle werden zeigen, warum dennoch ein starkes Feld notwendig ist, um die Sättigungsintensität meßbar zu machen.

Experimentelle Prüfung. Es ist sofort ersichtlich, daß diese theoretische Kurve den allgemeinen Charakter der bisher bekannten experimentellen Kurven besitzt. Nur bei den tiefen Temperaturen ist, z. B. bei Eisen, die Abnahme der Magnetisierungsintensität in Funktion der Temperatur wesentlich geringer. Da es jedoch fraglich war, inwieweit bei den älteren Versuchen die Sättigung erreicht worden ist, waren neue Versuche notwendig. In der Fig. 2 sind, außer der theoretischen Kurve, die nach einer neuen Methode gewonnenen Versuchsresultate über Magnetit verzeichnet. Die Bestätigung der Theorie ist also eine sehr befriedigende. Ähnlich ist es bei Pyrrhotin. Bei Eisen und Nickel dagegen haben sich ungleich starke systematische Abweichungen von der theoretischen Kurve gezeigt. Die Versuche über diese Materialien sind noch nicht abgeschlossen. Der Vergleich der

verschiedenen Materialien und eine eventuelle Erweiterung der Hypothese ist für eine spätere Arbeit in Aussicht genommen.

Erklärung der Eigenschaften der ferromagnetischen Kristalle mit Hilfe des molekularen Feldes.

Die magnetischen Eigenschaften des Pyrrhotinkristalls, die ich in einer früheren Arbeit[1]), zum Teil gemeinsam mit J. Kunz, experimentell untersucht habe, können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Der Kristall besitzt eine bevorzugte Richtung Ox, in welcher die Magnetisierungsintensität eine konstante der Sättigungsintensität gleiche Größe besitzt, welches auch die Stärke des Feldes sei. Läßt man in derselben Richtung, aber der Magnetisierungsintensität entgegengesetzt, ein wachsendes Feld wirken, so kippt die Magnetisierung um, wenn das Feld einen gewissen Betrag H_c erreicht. H_c ist das Koerzitivfeld. Die Hysteresisschleife, welche dieser Richtung Ox entspricht, ist also ein Rechteck. Die Magnetisierungsintensität kann in dieser Richtung nur zwei Werte annehmen, nämlich die positive und die negative Sättigung.

Wenn man das Feld in einer zu Ox schiefen Richtung wirken läßt, entfernt sich die Magnetisierung von dieser Richtung Ox, ohne ihre Größe zu ändern und bleibt in erster Annäherung in der Basisebene XOY des rhombischen Prismas des Pyrrhotins, welche ich aus diesem Grunde als „magnetische Ebene" bezeichnet habe. Durch sehr starke Felder kann man die Magnetisierungsintensität auch in eine gegen diese Ebene ein wenig geneigte Richtung bringen, so daß sie eine Komponente längs der OZ-Achse erhält.

Diese Eigenschaften lassen sich dahin zusammenfassen, daß man der Kristallstruktur eine entmagnetisierende Wirkung längs OY und OZ mit je einem charakteristischen, konstanten Entmagnetisierungskoeffizienten zuschreibt. Das maximale entmagnetisierende Feld längs OY ist 7300 Gauß, längs OZ ca. 150000 Gauß.

Ganz dieselben Eigenschaften würde eine Substanz besitzen, über welche man folgende Annahmen macht. Sie besitze die rhombische Symmetrie. Die Koeffizienten des molekularen Feldes seien etwas verschieden voneinander, und zwar $N_x > N_y > N_z$. Man überzeugt sich dann leicht, daß die spontane Magnetisierungsintensität nur längs Ox in stabilem Gleichgewicht sein kann; und daß die anderen Richtungen sich verhalten wie beim Pyrrhotin, wenn gesetzt wird:

$$(N_x - N_y)\, I = 7300 \text{ Gauß}, \quad (N_x - N_z)\, I = 150000 \text{ Gauß}.$$

1) J. de Phys. (4) **4**, 469 u. 829, 1905; Ein Auszug: Phys. Zeitschr. **6**, 779, 1905.

Die komplizierten Erscheinungen des Pyrrhotinkristalls werden also durch die Hypothese des molekularen Feldes zwanglos dargestellt.

Es ist noch eine offene Frage, ob dieses Schema auch für die anderen ferromagnetischen Kristalle wie Magnetit, Eisen usw. ausreicht; man kann nur sagen, daß das Wenige, welches bis jetzt über diese Kristalle bekannt ist, dieser Übertragung nicht widerspricht. Es wären dann die Eigenschaften der pseudoisotropen Metalle von denen des Elementarkristalls abzuleiten.

Vorderhand scheint das umgekehrte Verfahren ausgiebiger, welches in der Ableitung der Eigenschaften des Elementarkristalls aus denen der pseudoisotropen Metalle besteht. Ich verweise hier auf die auslicheren Darstellungen.[1]

Die magnetischen Eigenschaften des Eisens jenseits der Temperatur Θ des Verlustes der spontanen Magnetisierung. Man kann die oben angegebenen Überlegungen auf den Fall übertragen, wo das äußere Feld von Null verschieden ist. Es zeigt sich dann, daß die Größe der Magnetisierungsintensität bei allen von Θ entfernten Temperaturen durch ein äußeres Feld kaum geändert wird. Bei den Temperaturen unmittelbar oberhalb Θ, wo der Ferromagnetismus nicht von selbst entsteht, kann er durch die Beihilfe des äußeren Feldes zutage treten. Dies gibt sich kund durch eine Suszeptibilität, welche bei Θ unendlich ist, und im umgekehrten Verhältnisse von $T-\Theta$ variiert. Die Versuche von Curie[2] bestätigen in der Tat diese Konsequenz der Theorie für verschiedene Substanzen. Es ist dies die Region des bedingten Ferromagnetismus, oder, für das Eisen, die des Osmondschen β-Eisens. Bei höheren Temperaturen hat Curie noch zwei Zustandsänderungen und zwei rein paramagnetische Zustände, das γ- und das δ-Eisen, mit der absoluten Temperatur umgekehrt proportionaler Suszeptibilität gefunden. Für die Schlüsse von diesen magnetischen Eigenschaften auf die molekulare Struktur dieser Modifikationen des Eisens verweise ich auf die ausführlicheren Darstellungen.[3]

Molekulares Feld und spezifische Wärme.[4] Dadurch, daß man die Resultate der magnetischen Messungen oberhalb und unterhalb der Temperatur Θ miteinander in Beziehung setzt, läßt sich das molekulare Feld mit einer allerdings noch etwas groben Annäherung be-

---

1) J. de Phys. (4) **6**, 669, 1907; Phys. Zeitschr. **9**, 358, 1908.

2) P. Curie, Ann. chim. phys. (7) **5**, 289 et suiv., 1895.

3) J. de Phys. (4) **6**, 670, 1907.

4) Weiss u. Beck, J. de Phys. (4) **7**, 249, 1908.

stimmen. So findet man aus den Curieschen Versuchen bei Eisen 6300000 Gauß für das molekulare Feld bei gewöhnlicher Temperatur. Die ungeheure Größe dieses Feldes hat zur Folge, daß die gegenseitige Energie der Molekularmagnete ebenfalls sehr bedeutende Werte annimmt. Diese Energie ist negativ, es muß also Energie mitgeteilt werden, um den Körper zu entmagnetisieren. Diese Entmagnetisierung begleitet aber die Erwärmung; es wird also von der spezifischen Wärme ein Teil dieser Entmagnetisierungsarbeit entsprechen. Dieses magnetische Glied C_m^t in der spezifischen Wärme kann man aus rein magnetischen Daten berechnen, es zeigt sich, daß es von derselben Größenordnung ist, wie die spezifischen Wärmen der Metalle, und fällt plötzlich auf Null bei der Temperatur Θ. Es ist also bei dieser Temperatur eine Diskontinuität der wahren spezifischen Wärme C_m^Θ zu erwarten. Da die vorhandenen Angaben über die spezifischen Wärmen der magnetischen Körper nicht ausreichten, habe ich Herrn Paul N. Beck ersucht, neue Messungen über Eisen, Nickel und Magnetit vorzunehmen. Es hat sich in der Tat gezeigt, daß die längst bekannte Anomalie der spezifischen Wärme der magnetischen Substanzen nicht in einer bei einer gewissen Temperatur absorbierten latenten Wärme, sondern in einer Diskontinuität C_m^Θ der wahren spezifischen Wärme besteht. Folgende Tafel gestattet den Vergleich zwischen den magnetisch und kalorimetrisch bestimmten Größen.

Magnetisch		Kalorimetrisch
	Eisen.	
$\Theta = 753 + 273^0$		$\Theta = 758 + 273^0$
$C_m^\Theta = 0{,}130$		$C_m^\Theta = 0{,}112$
	Nickel.	
$\Theta = 376 + 273^0$		$\Theta = 376 + 273^0$
$C_m^\Theta = 0{,}025$		$C_m^\Theta = 0{,}027$
	Magnetit.	
$\Theta = 588 + 273^0$		$\Theta = 580 + 273^0$
$C_m^\Theta = 0{,}048$		$C_m^\Theta = 0{,}050$

Es erhält also die Theorie des molekularen Feldes, welche, für die Erklärung des Ferromagnetismus ersonnen, sich dazu in hohem Maße brauchbar gezeigt hat, durch ihre Ausdehnbarkeit auf thermische Eigenschaften eine unerwartete Bestätigung.

(Eingegangen 4. Mai 1908.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

J. S. Townsend, The charges on positive and negative ions in gases. Proc. Roy. Soc. **80**, 207—211, 1908.

R. A. Millikan and **L. Begeman,** On the charge carried by the negative ion of an ionized gas. Phys. Rev. **29**, 197—198, 1908.

J. J. Thomson, On the ionization of gases by ultraviolet light and on the evidence as to the structure of light afforded by its electrical effects. Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 417—424, 1907.

H. A. Erikson, Ionization of gases at high pressure. Phys. Rev. **26**, 199 bis 200, 1908.

M. de Broglie, Sur les gaz provenant des étincelles électriques. C. R. **146**, 624—625, 1908.

E. Riecke, Beiträge zu der Lehre von der Luftelektrizität. Gött. Nachr. 1907, 571—575.

G. C. Trabacchi, La dispersione elettrica in un luogo sotterraneo chiuso. Lincei Rend. **17**, 107—107, 1908.

A. Joffé, Bemerkung über den photoelektrischen Effekt. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 248—252, 1907.

A. Joffé, Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: „Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen usw." Münch. Ber. 1907, 279—280.

H. Dember, Über die Empfindlichkeitsänderung lichtelektrischer Zellen. Phys. Zeitschr. **9**, 188—190, 1908.

F. Deininger, Über den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd. Ann. d. Phys. **25**, 285—308, 1908.

F. Soddy, The Wehnelt kathode in a high vacuum. Nat. **77**, 197—198, 1908.

O. W. Richardson, The Wehnelt kathode in a high vacuum. Nat. **77**, 197, 1908.

A. Wehnelt, Über die Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Frederick Soddy. Phys. Zeitschr. **9**, 134—135, 1908.

J. E. Lilienfeld, Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Bemerkung zu dem Artikel von Fred. Soddy. Phys. Zeitschr. **9**, 193, 1908.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

J. G. Davidson, Conditions affecting the discharge of electrodes in phenomena of ionization. Phys. Rev. **26**, 1—27, 1908.

Chr. Ries, Phosphor- und Paraffinflamme im elektrischen Feld. Phys. Zeitschr. **9**, 110—112, 1908.

A. E. Garrett, Electrical conductivity produced by heating salts. Proc. Phys. Soc. London **20**, 584—606, 1907.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. Zeleny, The discharge of electricity from pointed conductors. Phys. Rev. **26**, 129—154, 1908.

A. Minet, Sur l'arc voltaïque jaillissant dans une enceinte limitée par une paroi épaisse. C. R. **146**, 467—470, 1908.

E. Riecke, Über den Spannungsabfall in der positiven Lichtsäule nach Beobachtungen von Heinrich Schwienhorst. Gött. Nachr. 1907, 576—581.

E. Riecke, Berichtigung zu dem Aufsatze: „Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geißlerschen Röhren." Ann. d. Phys. **25**, 623—624, 1908.

F. Soddy and **T. D. Mackenzie,** The electric discharge in monoatomic gases. Proc. Roy. Soc. **80**, 92—109, 1907.

F. Soddy u. **T. D. Mackenzie,** Die elektrische Entladung in einatomigen Gasen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 14—17, 1908.

P. J. Kirkby, The positive column in oxygen. Phil. Mag. **15**, 559—569, 1908.

F. J. Jervis-Smith, On the generation of a luminous glow in an exhausted receiver near an electrostatic field, and the action of magnetic field on the glow so produced. Proc. Roy. Soc. **80**, 212—217, 1908.

P. Bary, Über die Wirkungen der elektromagnetischen Striktion in Vakuumröhren. Radium **4**, 323—328, 1907.

F. Soddy, The Wehnelt kathode in a high vacuum. Nat. **77**, 197—198, 1908.

O. W. Richardson, The Wehnelt kathode in a high vacuum. Nat. **77**, 197, 1908.

A. Wehnelt, Über die Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Frederick Soddy. Phys. Zeitschr. **9**, 134—135, 1908.

J. E. Lilienfeld, Wehnelt-Kathode im hochgradigen Vakuum. Bemerkung zu dem Artikel von Fred. Soddy. Phys. Zeitschr. **9**, 193, 1908.

A. Grau u. **F. Ruß,** Über die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Metallelektroden. Phys. Zeitschr. **9**, 107—109, 1908.

K. Hahn, Quecksilberdampf-Gleichrichter des Glaswerkes Schott u. Gen. Jena. Elektrot. Zeitschr. **29**, 179—180, 198—200, 1908.

R. F. Earhard, Notes on spark potentials. Phys. Rev. **26**, 195—196, 1908.

M. Toepler, Gleitbüschel auf Flüssigkeitsoberflächen. Ann. d. Phys. **25**, 745—756, 1908.

F. Müller, Über den Einfluß des Elektrodenmetalls auf die Entladungsspannung des elektrischen Funkens. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 267—279, 1907.

A. Heydweiller, Über Dämpfung und Widerstand im Kondensatorfunken. Ann. d. Phys. **25**, 48—62, 1908.

W. Lebedinski u. **F. Makarewski,** Widerstandsbestimmung des elektrischen Funkens nach der Substitutionsmethode. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 280—289, 1907.

A. Cathiard, Emploi des flammes comme soupage des courants alternatifs à haute tension. C. R. **146**, 20—21, 229, 1908.

4. Elektrische Strahlen.

E. Klupathy, Die magnetische Wirkung der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **25**, 31—47, 1908.

W. Kaufmann, Erwiderung an Herrn Stark. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 91—95, 1908.

O. v. Baeyer, Über langsame Kathodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96—114, 1908.

J. A. Crowther, On the scattering of the β-rays from uranium by matter. Proc. Roy. Soc. **80**, 186—206, 1908.

H. Starke, Einige Versuche über die Sekundärstrahlen des Radiums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 267—284, 1908.

J. Trowbridge, Longitudinal magnetic field and the cathode rays. Proc. Amer. Acad. **48**, 397—404, 1908.

P. Doglio, Über die Dauer der Kathodenstrahlemission in Vakuumröhren. Phys. Zeitschr. **9**, 190—193, 1908.

E. Goldstein, On the canal-ray group. Phil. Mag. **15**, 372—385, 1908.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. V. Mitteilung. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 217—225, 1908.

J. Trowbridge, Phosphorescence produced by the canal rays. Sill. Journ. **25**, 141—142, 1908.

R. S. Willows, The α particles of radioactive substances. Nat. **77**, 439, 1908.

E. Regener, Die Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78—83, 1908.

A. Righi, Sulla probabile esistenza di una nuova specie di raggi (raggi magnetici) durante la scarica in un campo magnetico. Lincei Rend. **17**, 87—90, 1908.

5. Die Ionen in Metallen.

R. v. Haßlinger, Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung. Monatsh. f. Chem. **28**, 173—207, 1907.

W. Guertler, Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metallegierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 17—81, 1908.

E. Rudolfi, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. Phys. Zeitschr. **9**, 198—201, 1908.

A. G. Warren and **F. Murphy,** Thermoelectric properties of common metals and their alloys. Electrician **60**, 602—603, 681, 1908.

A. C. Jolley, Thermoelectric properties of metals and their alloys. Electrician **60**, 681, 721, 1908.

N. F. Smith, The effect of tension on thermal and electrical conductivity. Phys. Rev. **26**, 200—201, 1908.

G. Ercolini, Variazioni della resistenza elettrica del nickel assoggettato a deformazione. Cim. **14**, 537—564, 1907.

P. Cermak, Der Peltier-Effekt Nickel-Kupfer zwischen 20° und 450° C. Wien. Ber. **116**, 1135—1137, 1907.

M. Cantone, Contributo allo studio delle correnti termoelettriche. Lincei Rend. **17**, 187—194, 1908.

A. Bernini, Sul potere termoelettrico del litio e del sodio. Cim. **15**, 29—42, 1908.

G. Athanasiadis, Das Verhältnis der Beleuchtung zum Leitungsvermögen des Selens. Ann. d. Phys. **25**, 92—98, 1908.

R. J. Moss, The photoelectric property of selenium. Nat. **77**, 198, 1908.

Sh. Bidwell, The photoelectric property of selenium. Nat. **77**, 198, 1908.

G. M. Michin, The photoelectric property of selenium. Nat. **77**, 222, 1908.

Chr. Ries, Lichtempfindlichkeit des Selens. Phys. Zeitschr. **9**, 164—169, 1908.

Chr. Ries, Entgegengesetztes Verhalten des Selens. Phys. Zeitschr. **9**, 228—233, 1908.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

H. S. Carhart, Revisions of the theory of electrolysis. Chem. News **97**, 140—142, 151—153, 160—162, 1908.

R. v. Haßlinger, Über das Wesen metallischer und elektrolytischer Leitung. Monatsh. f. Chem. **28**, 173—207, 1907.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. X. Teil. Lösende Kraft und Dielektrizitätskonstante. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 633—639, 1908.

E. Rasch u. **F. W. Hinrichsen,** Über eine Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur. Zeitschr. für Elektrochem. **14**, 41—46, 1908.

E. Rasch u. **F. W. Hinrichsen,** Über eine Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 46—47, 1908.

F. Kohlrausch, Der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeiten im Wasser als Funktion der Beweglichkeit selbst. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 129—133, 1908.

J. Roux, Mobilité anormale des ions de quelques terres rares. C. R. **146**, 174—175, 1908.

H. Gorke, Über die Leitfähigkeit von Pikrinsäurelösungen und die Spannungsreihe. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 495—502, 1908.

H. C. Jones u. **W. R. Veazey,** Die Leitfähigkeit und innere Reibung von Lösungen gewisser Salze in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton,

und binären Gemischen dieser Lösungsmittel. (Siebente Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 641—697, 1908.

H. C. Jones u. **W. R. Veazey,** Die Leitfähigkeit und innere Reibung von Tetraäthylammoniumjodid in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Nitrobenzol und binären Gemischen dieser Lösungsmittel. (Achte Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 44—48, 1908.

G. Boizard, Sur la conductibilité électrique dans les mélanges d'acide ou de base et d'eau. Bull. Soc. Franç. de Phys. 1907, 308—324; Ann. chim. phys. **18**, 289—361, 433—479, 1908.

H. M. Goodwin u. **R. D. Mailey,** On the density, electrical conductivity and viscosity of fused salts and their mixtures. Phys. Rev. **26**, 28—60, 1908.

A. Dumanski, Leitfähigkeit von Elektrolyten in wässerigen Gelatinelösungen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1379—1391, 1907.

F. Haber, Bestätigung des Faradayschen Gesetzes beim Stromdurchgang durch heißes Porzellan. Nach Versuchen von A. Rieff und P. Vogt. (IV. Mitteilung über die Knallgaskette.) Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 154—173, 1908.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

W. Nernst, Zur Theorie der galvanischen Polarisation; Anwendung zur Berechnuug der Reizwirkungen elektrischer Ströme. Berl. Ber. 1908, 3—13.

H. S. Carhart, A comparison of the formulas of Helmholtz and Nernst for the electromotive force of concentration cells. Phys. Rev. **26**, 209 bis 219, 1908.

R. Lorenz u. **M. Katayama,** Zur Thermodynamik von Ketten mit festen Stoffen. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 119—128, 1908.

H. G. Müller, Zur Theorie der Überspannung bei elektrolytischer Gasabscheidung. Ann. d. Phys. **25**, 725—744, 1908.

F. A. Wolff and **C. E. Waters,** Clark and Weston standard cells. Bull. Bur. of Stand. **4**, 1—80, 1907.

F. A. Wolff and **C. E. Waters,** The electrode equilibrium of the standard cell. Bull. Bur. of Stand. **4**, 81—89, 1907.

F. E. Smith, The normal Weston cadmium cell. Phil. Trans. **207**, 393 bis 420, 1908.

W. E. Ayrton, F. Mather and **F. E. Smith,** A new current weigher and a determination of the electromotive force of the normal Weston cadmium cell. Phil. Trans. **207**, 463—544, 1908.

H. S. Carhart, The stability of Weston cells. Phys. Rev. **26**, 125—128, 1908.

Ch. M. van Deventer u. **H. van Lummel,** Aluminium und die Spannungsreihe. Chem. Weekblad **4**, 771—781, 1907.

J. J. van Laar, Aluminium und die Spannungsreihe. Chem. Weekblad **5**, 124—127, 1908.

G. Carrara e **A. Bringhenti,** Sopra i potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini. Rend. Lomb. **40**, 1190—1208, 1907.

M. Katayama, Über Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten und Daniellketten mit festen Elektrolyten. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 566 bis 587, 1908.

E. Biron, Untersuchung von Konzentrationsketten. Erste Mitteilung. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1506—1521, 1907.

B. Brunhes et **J. Guyot,** Sur les piles à électrodes identiques et sur les valeurs des pressions de dissolution. Journ. de phys. **7**, 27—37, 1908.

R. Luther u. **F. Pokorný,** Über das elektrochemische Verhalten des Silbers und seiner Oxyde. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 290—310, 1907.

H. G. Denham and **A. J. Allmand,** Anomalous behaviour of the hydrogen electrode in solutions of lead salts, and the existence of univalent lead ions in aqueous solutions. Journ. chem. soc. **93**, 424—427, 1908.

C. L. Jacobsen, Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität. Diss. Göttingen 1907, 65 S.

H. W. H. Schellaaß, Über die anomale anodische Polarisation durch Salpetersäure. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 121—127, 1908.

H. T. Barnes and **G. W. Shearer,** A hydrogen peroxide cell. Phys. Rev. **26**, 204—205, 1908; Journ. phys. chem. **12**, 155—162, 1908.

S. W. J. Smith and **H. Moss,** On the contact potential differences determined by means of null solutions. Phil. Mag. **15**, 478—497, 1908.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

F. Lindemann, Zur Elektronentheorie. II. Münch. Ber. 1907, 353—380.

A. Sommerfeld, Zur Diskussion über die Elektronentheorie. Münch. Ber. 1907, 281—286.

G. A. Schott, Berichtigung zur Arbeit: „Über den Einfluß von Unstetigkeiten bei der Bewegung von Elektronen.“ Ann. d. Phys. **25**, 824, 1908.

G. A. Schott, On the frequencies of the free vibrations of quasipermanent systems of electrons, and on the explanation of spectrum lines. I. Phil. Mag. **15**, 438—467, 1908.

A. H. Bucherer, On the principle of relativity and on the electromagnetic mass of the electron. A reply to Mr. E. Cunningham. Phil. Mag. **15**, 316—318, 1908.

J. Laub, Zur Optik der bewegten Körper. II. Ann. d. Phys. **25**, 175—184, 1908.

D. Mirimanoff, Sur la théorie des électrons à propos des recherches de M. de la Rive. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 172—189, 1908.

C. Störmer, Cas de réduction des équations différentielles de la trajectoire d'un corpuscule électrisé dans un champ magnétique. C. R. **146**, 520 bis 527, 1908.

C. Störmer, Remarque relative à ma note sur les équations différentielles d'un corpuscule électrisé dans un champ magnétique. C. R. **146**, 623, 1908.

A. Eichenwald, Über die magnetischen Wirkungen elektrischer Konvektion. (Bericht). Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 82—98, 1908.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

P. Walden, Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. X. Teil. Lösende Kraft und Dielektrizitätskonstante. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 633—639, 1908.

A. Colley, Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 210—233, 1907.

P. Weiss, Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. C. R. **145**, 1417—1419, 1907.

P. Weiss et **P. N. Beck,** Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. Journ. de phys. **7**, 249—264, 1908.

J. Stauber, Propriétés magnétiques du fer aux basses températures. Diss. Zürich 1906.

P. Asteroth, Der Einfluß der thermischen und magnetischen Vorgeschichte auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die Hysterese Heuslerscher Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 21—32, 1908.

H. Faßbender, Magnetische Messungen an Mangan-, Zinn- und Mangan-Antimonlegierungen, mit Beschreibung eines verbesserten Magnetoskops. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 256—266, 1908.

K. Schild, Die magnetischen Eigenschaften elektrolytischer Eisenniederschläge. Ann. d. Phys. **25**, 586—622, 1908.

S. W. J. Smith, The thermomagnetic analysis of meteoric and artificial nickel-iron alloys. Phil. Trans. **208**, 21—109, 1908.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. Hertzsprung, Über die optische Stärke der Strahlung des schwarzen Körpers und das minimale Äquivalent. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 43—54, 1906.

Foix, Théorie du rayonnement des manchons à incandescence. Journ. de phys. **7**, 135—141, 1908.

Ch. B. Thwing, On the emissivity of molten iron and copper. Phys. Rev. **26**, 190—192, 1908.

W. W. Coblentz, Strahlung bei Zimmertemperatur. Phys. Zeitschr. **9**, 64—66, 1908.

K. Siegl, Über das Emissionsvermögen von Gesteinen, Wasser und Eis. Wien. Ber. **116**, 1203—1230, 1907.

St. Kalandek, Über die Lichtabsorption in Anilinfarbelösungen vom Gesichtspunkte der optischen Resonanz. Phys. Zeitschr. **9**, 128—134, 1908.

G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Ann. d. Phys. **25**, 377—445, 1908.

J. Becquerel and **H. K. Onnes,** The absorption spectra of the compounds of the rare earths at the temperatures obtanaible with liquid hydrogen and their change by the magnetic field. Proc. Amsterdam **10**, 592—603, 1908.

J. Becquerel et **H. K. Onnes,** Sur les spectres d'absorption des cristaux de terres rares et leurs modifications dans un champ magnétique aux

températures de liquéfaction et de sodidification de l'hydrogène. C. R. **146**, 625—628, 1908.

J. Becquerel, Sur les variations des bandes d'absorption des sels de didyme et d'erbium dans un champ magnétique. C. R. **145**, 1412—1415, 1907.

H. Erfle, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. 1. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 101—112, 1908. 2. Zusammenhang der optischen Eigenschaften mit der chemischen Konstitution. Ebenda **6**, 136—144, 1908.

H. Erfle, Über den aus der Elektronentheorie folgenden Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 399—421, 1908.

H. Rubens u. **E. Ladenburg,** Das Reflexionsvermögen des Wassers. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 226—227, 1908.

R. Bender, Über den Phasensprung bei senkrechter Reflexion des Lichtes in Metallen und Metallverbindungen. Diss. Freiburg i. B. 1907, 42 S.

L. B. Morse, The selective reflection of salts of carbonic and other oxygen acids. Astrophys. Journ. **26**, 225—243, 1907.

W. W. Coblentz, Ultrarote Reflektionsspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 1—14, 1908.

J. Becquerel, Einfluß von Temperaturänderungen auf die anomale Dispersion in Kristallen. Phys. Zeitschr. **9**, 94—100, 1908.

W. J. H. Moll, La dispersion du sel gemme. Arch. Néerl. **13**, 135—142, 1908.

R. W. Wood, Anomalous magnetic rotatory dispersion of neodymium. Phil. Mag. **15**, 270—274, 1908.

R. W. Wood, Anomale magnetische Rotationsdispersion des Neodyms. Phys. Zeitschr. **9**, 148—151, 1908.

H. E. J. G. Du Bois and **G. J. Elias,** The influence of temperature and magnetisation on selective absorption spectra. Proc. Amsterdam **10**, 578—588, 1908.

G. J. Elias, On anomalous magnetic rotatory dispersion of rare earths. Remarks on Prof. R. W. Woods recent paper. Phil. Mag. **15**, 538—539, 1908.

T. S. Patterson, Über das Drehungsvermögen in Lösungen. Chem. Ber. **41**, 113—120, 1908.

D. Chardin u. **S. Sikorski,** Über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens optisch aktiver Stoffe von ihrem chemischen Bau. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 703—731, 1907.

E. Sommerfeldt, Ein Beispiel für optisches Drehungsvermögen bei nicht-enantiomorphen Kristallen: Der Mesityloxydoxalsäuremethylester. Neues Jahrb. f. Min. **1**, 58—62, 1908.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Becquerel, Sur quelques spectres de phosphorescence. C. R. **146**, 440 bis 446, 1908.

E. Scharff, Über das Leuchten des Phosphors und einiger Phosphorverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 179—193, 1908.

L. Sh. Mc Dowell, The fluorescence and absorption of anthracene. Phys. Rev. 26, 155—168, 1908.

M. Cantone, Nuove ricerche sugli spettri di emissione dei sali di uranio a bassa temperatura. Rend. di Napoli **13**, 275—288, 1907.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

W. Ritz, Magnetische Atomfelder und Serienspektren. Ann. d. Phys. **25**, 660—696, 1908.

G. A. Schott, Zur Erklärung der Spektrallinien. Phys. Zeitschr. **9**, 214—216, 1908.

G. A. Schott, A fundamental contradiction between the electrical theory of dispersion and the phenomena of spectrum-series. Nat. **77**, 413, 1908.

J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. Phys. Zeitschr. **9**, 85—94, 1908.

Cl. Schaefer, Das Dopplersche Prinzip und seine Bedeutung für die Phys. Zeitschr. d. Ver. D. Ing. **52**, 137—141, 1908.

F. Stähli, Gesetzmäßigkeiten im Aufbau der Spektren. Apoth.-Ztg. **23**, 51—53, 1908.

A. D. Cowper, Intensity of spectrum lines. Nat. **77**, 248, 1908.

E. Castelli, Sulle modificazioni del spettro di righe de mercurio. Cim. **15**, 57—62, 1908.

W. G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. I. Iron. Astrophys. Journ. **26**, 375—377, 1907; Phil. Trans. **208**, 111—162, 1908.

W. J. Humphreys, Note on the cause of the pressure-shift of spectrum lines. Astrophys. Journ. **26**, 297—298, 1907.

N. A. Kent and **A. H. Avery,** Wave-lengths of titanium λ 3900 and λ 3913 in arc and spark. Astrophys. Journ. **27**, 70—77, 1908.

E. Goldstein, On twofold linespectra of chemical elements. Astrophys. Journ. **27**, 25—34, 1908.

A. Bakowski, Das Bogenspektrum des Cer. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 73—99, 1908.

W. J. H. Moll, Examen des quelques spectres infra-rouges. Arch. Néerl. **13**, 100—134, 1908.

W. H. Julius, Longueurs d'onde de bandes d'émission et d'absorption observées dans l'infra-rouge. Arch. Néerl. **13**, 143—150, 1908.

M. La Rosa, Sullo spettro della luce emessa dall'arco elettrico cantante. Lincei Rend. **17**, 200—201, 1908.

E. E. Brooks, The spectrum of magnesium and of the so-called magnesium hydride as obtained by spark discharges under reduced pressure. Proc. Roy. Soc. **80**, 218—228, 1908.

J. H. Pollok and **A. G. G. Leonard,** On the quantitative spectra of certain elements. Astrophys. Journ. **26**, 349—362, 1907.

Rayleigh, Further measurements of wawe-lengths and miscellaneous notes on Fabry and Perots apparatus. Phil. Mag. **15**, 548—558, 1908.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Mesures de longueurs d'onde pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. Journ. de phys. **7**, 169—195, 1908.

W. W. Coblentz, Ultrarote Emissionsspektren. Phys. Zeitschr. **9**, 60—64, 1908.

E. Warburg u. G. Leithäuser, Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot. Berl. Ber. 1908, 148—153.

K. v. Wesendonk, Über das Swansche Spektrum. Phys. Zeitschr. **9**, 151—154, 1908.

H. Becquerel, Sur les spectres de composés non dissociés. C. R. **146**, 257 bis 259, 1908.

W. N. Hartley, The absorption spectra of the vapours of benzene and its homologues at different temperatures and pressures and likewise of solutions of benzene. Proc. Roy. Soc. **80**, 162—165, 1908.

Ch. M. Olmsted, Sun-spot bands which appear in the spectrum of a calcium arc burning in the presence of hydrogen. Astrophys. Journ. **27**, 66—69, 1908.

B. Walter, Über das Bandenspektrum des Fluorcalciums. Phys. Zeitschr. **9**, 233—234, 1908.

H. Becquerel, Sur les spectres d'émission des fluorines. C. R. **146**, 153 bis 156, 1908.

W. Voigt, Bemerkungen zu neueren magneto-optischen Beobachtungen. Phys. Zeitschr. **9**, 120—124, 1908.

P. Zeeman, Observation of the magnetic resolution of spectral lines by means of the method of Fabry and Perot. Proc. Amsterdam **10**, 440—445, 1907.

P. Zeeman, Beobachtung der magnetischen Auflösung von Spektrallinien mittels der Methode von Fabry und Perot. Phys. Zeitschr. **9**, 209 bis 212, 1908.

P. Zeeman, New observations concerning asymmetrical triplets. Proc. Amsterdam **10**, 566—574, 1908.

P. Zeeman, Change of wave-length of the middle line of triplets. Proc. Amsterdam **10**, 574—578, 1908.

P. Gmelin, Über die unsymmetrische Zerlegung der gelben Quecksilberlinie 5790 im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **9**, 212—214, 1908.

W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 1—24, 41—59, 1908.

W. Lohmann, Der Zeeman-Effekt der Heliumlinien. Phys. Zeitschr. **9**, 145—148, 1908.

B. E. Moore, Über die Zerlegung der Spektrallinien von Baryum, Yttrium, Zirkon und Osmium im magnetischen Felde. Ann. d. Phys. **25**, 309 bis 345, 1908.

A. Dufour, Modifications anomales dans le champ magnétique des spectres de bandes de divers composés. C. R. **146**, 229—231, 1908.

A. Dufour, Sur quelques exemples de raies présentant le phénomène de Zeeman anormal dans le sens des lignes de force magnétique. C. R. **146**, 625—628, 1908.

A. Dufour, Sur un cas exceptionel du phénomène de Zeeman. C. R. **146**, 118—120, 1908.

R. W. Wood, On the existence of positive electrons in the sodium atom. Phil. Mag. **15**, 274—279, 1908.

R. W. Wood, Über das Vorhandensein positiver Elektronen im Natriumatom. Phys. Zeitschr. **9**, 124—127, 1908.

L. Natanson, On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing gaseous medium parallel to the lines of an extraneous magnetic field. Krak. Anz. 1908, 129—139.

H. Erfle, Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 35—53, 1908.

E. Lohr, Ein einfacher Zusammenhang zwischen Brechungsexponent, Zähigkeit und Dichte bei Gasen. Wien. Ber. **116**, 1281—1288, 1907.

K. Scheel u. **R. Schmidt,** Über das Lichtbrechungsvermögen des Heliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 207—210, 1908.

K. Herrmann, Die Brechung und Dispersion des Heliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 211—216, 1908.

13. Röntgenstrahlen.

W. H. Bragg, The nature of γ- and x-rays. Nat. **77**, 320, 1908.

Ch. G. Barkla, The nature of Röntgen rays. Nat. **77**, 319—320, 1908.

Ch. D. Cooksey, The nature of γ- and x-rays. Nat. **77**, 509—510, 1908.

C. H. Wind, Une hypothèse concernant l'origine des rayons Röntgen. Arch. Néerl. **13**, 94—99, 1908.

J. D. van der Waals jr., Sur la question de la longueur d'onde des rayons Röntgen. Arch. Néerl. **143**, 91—93, 1908.

J. Stark, The wave-length of Röntgen rays. Nat. **77**, 320, 1908.

W. Wien, Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energieelement. Gött. Nachr. 1907, 598—601.

B. Walter u. **R. Pohl,** Zur Frage der Beugung der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **25**, 715—724, 1908.

J. Franck u. **R. Pohl,** Zur Frage der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 117—136, 1908.

E. Marx, Theorie der Vorgänge im Nullapparat zur Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 137—156, 1908.

E. Marx, Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Erwiderung auf die gleichlautende Arbeit der Herren Franck und Pohl. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 157—201, 1908.

H. A. Bumstead, Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Angerer: „Ursprung der Wärmeentwicklung bei Absorption von Röntgenstrahlen." Ann. d. Phys. **25**, 152—154, 1908.

H. A. Bumstead, On the heating effects produced by Röntgen rays in lead and zinc. Phil. Mag. **15**, 432—437, 1908.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler,** Classification of secondary x-radiators. Nat. **77**, 343—344, 1908.

B. Walter, Classification of secondary x-radiators. Nat. **77**, 462, 1908.

Ch. G. Barkla, Note on x-rays and scattered x-rays. Phil. Mag. **15**, 288 bis 296, 1908.

W. R. Ham, Distribution of ionizing energy about x-rays tubes. Phys. Rev. **26**, 200, 1908.

J. M. Adams, Absorption spectra of Röntgen rays, measured by a radiomicrometer. Phys. Rev. **26**, 202, 1908.

J. H. Gardiner, Transparency of conducting glass to x-rays and ultraviolet. Journ. Röntgen Soc. **4**, 13—14, 1907.

H. Guilleminot, Quantité de rayons x absorbée et quantité transmise par les couches successives de tissus. C. R. **146**, 597—599, 1908.

M. Chanoz, Actions des rayons x sur la plaque photographique. C. R. **146**, 172—174, 1908.

C. E. Guye, A. Schidlof et **M. Kernbaum,** Les rayons x ont-ils une action sur les corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 26—35, 1908.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain, Bericht des internationalen Atomgewichtsausschusses für 1908. Chem. Ber. **41**, 1—4, 1908. Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 353—356, 1908. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 491—494, 1908; Bull. soc. chim. **3**, 1—5, 1908. Journ. f. prakt. Chem. **77**, 140—144, 1908.

Th. W. Richards, Les travaux de l'université de Harvard sur les poids atomiques. Journ. chim. phys. **6**, 92—136, 1908.

W. A. Noyes, Die Auswahl der wahrscheinlichsten Werte für ein Atomgewicht. Das Atomgewicht des Wasserstoffs. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 4—8, 1908.

W. N. Noyes, The atomic weight of hydrogen. Bull. Bur. of Stand. **4**, 179 bis 204, 1908.

G. P. Baxter u. **J. H. Wilson,** Revision des Atomgewichts von Blei. I. Mitteilung: Die Analyse von Bleichlorid. Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 174—184, 1908.

A. Leduc, Sur les poids atomiques de l'azote, de l'oxygène et du carbone. C. R. **146**, 399—400, 1908.

W. A. Noyes and **H. C. P. Weber,** The atomic weight of chlorine. Bull. Bur. of Stand. **4**, 345—364, 1908; Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 13—29, 1908.

G. Jantsch, Determination du poids atomique de l'europium. C. R. **146**, 473—475, 1908.

H. Landolt, Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. Dritte Mitteilung. Berl. Ber. 1908, 354—387.

H. Wilde, On the atomic weight of radium. Phil. Mag. **15**, 280—282, 1908.

W. Kurbatow, Die Bedeutung der Atomhypothese. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1181—1216, 1216—1218, 1907.

J. A. N. Friend, Valency. Journ. chem. soc. **93**, 261—270, 1908.

J. Lamor, On the physical aspect of the atomic theory. Chem. News **97**, 109—110, 1908; Nat. **77**, 450—452, 1908.

H. Ramage, The evolution and devolution of the elements. Phil. Mag. **15**, 396, 1908.

N. Delaunay, On the symmetry in the law of atomic weights. Chem. News **97**, 99, 1908.

G. Woodiwiss, The chemical elements. Periodicity, weight and valency. Chem. News **97**, 122—124, 1908.

G. Wyrouboff, Sur la théorie de la valence et la constitution des sels. Ann. chim. phys. **13**, 523—561, 1908.

W. D. Bancroft, The problem of chemical affinity. Journ. Phys. Chem. **12**, 75—137, 1908.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. Chaumat, Réduction électrolytique de l'indigo. C. R. **145**, 1419—1421, 1908.

H. C. P. Weber, The preparation of chloroplatinic acid by electrolysis of platinum black. Bull. Bur. of Stand. **4**, 365—367, 1908.

B. Dietholm u. **F. Foerster,** Über die elektrolytische Reduktion von Titansulfatlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 129—177, 1908.

A. Lebedeff, Action des courants alternatifs à haute fréquence sur la décomposition de l'eau oxygénée par le platine colloïdal. Bull. soc. chim. **3**, 56—75, 1908.

E. Doumer, Sur l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique pur. C. R. **146**, 329—331, 1908.

Th. Guilloz, Sur l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique. C. R. **146**, 581—582, 1908.

G. Schulze, Die elektrolytische Ventilwirkung des Niobs und eine Klassifizierung des Verhaltens elektrolytischer Anoden. Ann. d. Phys. 25, 775 bis 782, 1908.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

Ch. A. Parsons and **A. A. C. Swinton,** The conversion of diamond into coke in a high vacuum by cathode rays. Proc. Roy. Soc. 80, 184—185, 1908.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Trautz, Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen zweiter Ordnung homogen sind. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 29—32, 1908.

A. Werner, Das photographische Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 25—28, 1908.

R. Luther u. **J. Plotnikow,** Über scheinbar umkehrbare photochemische Vorgänge und photochemische Übertragungskatalyse. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 513—544, 1908.

A. Byk, Zur Berechnung photochemischer Reaktionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 67—77, 1908.

M. Bodenstein, Notiz über die Zersetzung des Jodwasserstoffs im Licht. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 447—448, 1908.

P. Lasarew, Entfärbung von Pigmenten im sichtbaren Spektrum. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, 236—246, 1907.

C. Schall, Über Farbstoffbildung im Ultraviolett. Journ. f. prakt. Chem. **77**, 262—266, 1908.

J. J. Purvis and **W. A. R. Wilks,** The influence of light and of copper on fermentation. Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 361—372, 1907.

R. A. Gortner, Some effect of sunlight upon colorless glass. Amer. Chem. Journ. **39**, 157—162, 1908.

J. R. Mourelo, Changements de la couleur du sulfure de calcium sous l'action de la lumière. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 15—25, 1908.

R. J. Wallace, Studies in sensitometry. II. Orthochromatism by bathing. Astrophys. Journ. **26**, 299—325, 1907.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XI. Lincei Rend. **17**, 179—187, 1908.

G. Lippmann, Épreuves réversibles. Photographies intégrales. R. R. **146** 446—451, 1908.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

E. Regener, Die Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78—83, 1908.

E. Meyer u. **E. Regener,** Über Schwankungen der radioaktiven Strahlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Ann. d. Phys. **25**, 757—774, 1908.

H. Geiger, The irregularities in the radiation from radioactive bodies. Phil. Mag. **15**, 539—547, 1908.

H. Ebert, Der Atomzerfall bei den Radioelementen, eine neue Energiequelle. Zeitschr. d. Ver. D. Ing. **52**, 587—588, 1908.

H. A. Wilson, Radium and the earth's heat. Nat. **77**, 365, 1908.

R. J. Strutt, Radium and the earth's heat. Nat. **77**, 365—366, 1908.

C. E. Guye, A. Schidlof et **M. Kernbaum,** Les rayons x ont-ils une action sur les corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 26—35, 1908.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

H. A. Wilson, Radium and the earth's heat. Nat. **77**, 365, 1908.

R. J. Strutt, Radium and the earth's heat. Nat. **77**, 365—366, 1908.

R. S. Willows, The α particle from radioactive substances. Nat. **77**, 439, 1908.

E. Regener, Die Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78—83, 1908.

H. Starke, Einige Versuche über die Sekundärstrahlen des Radiums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 267—284, 1908.

V. F. Heß, Analyse der Strahlung des Radiobleies. Wien. Ber. **116**, 1286 bis 1320, 1907.

J. A. Crowther, On the scattering of the β-rays from uranium by matter. Proc. Roy. Soc. **80**, 186—206, 1908.

W. W. Strong, Die durchdringungskräftige Strahlung. Phys. Zeitschr. **9**, 117—119, 1908.

W. W. Strong, The penetrating radiation. Nat. **77**, 343, 1908.

A. S. Eve, The penetrating radiation. Nat. **77**, 486, 1908.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

E. Riecke, Über einige Eigenschaften des Radiumatoms. Gött. Nachr. 1907, 7 S.

H. Wilde, On the atomic weight of radium. Phil. Mag. **15**, 280—282, 1908.

E. Sarasin u. Th. Tommasina, Über die Spaltung der Entaktivierungskurve der induzierten Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **9**, 53—60, 1908.

J. Danne, Sur les courbes de radioactivité induite obtenues par M. M. Sarasin et Tommasina. C. R. **146**, 394—397, 1908.

W. Wilson and **W. Makower,** Note on the rate of decay of the active deposit from radium. Proc. Phys. Soc. London **20**, 638—641, 1907.

W. Heym, Die Herstellung von Radium. Elektrochem. Zeitschr. **14**, 245 bis 248, 1908.

A. Debierne, Der Diffusionskoeffizient der Aktiniumemanation in Luft. Radium **4**, 213—218, 1907.

H. W. Schmidt, Über die Aktivierung der zentralen Elektrode eines zylindrischen Gefäßes in Radiumemanation. Phys. Zeitschr. **9**, 184—187, 1908.

H. W. Schmidt, Über den Zerfall von Radium B und C bei hohen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **9**, 113—117, 1908.

B. Szillard, Sur le radioplomb. C. R. **146**, 116—118, 1908.

H. Schlundt u. **R. B. Moore,** Ein anomales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen. Phys. Zeitschr. **9**, 81—85, 1908.

H. N. Mc Coy und **W. H. Ross,** Die spezifische Radioaktivität von Uranium. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1698—1709, 1907.

H. N. Mc Coy u. **W. H. Ross,** Die spezifische Radioaktivität von Thorium und die Änderung der Aktivität des Thoriums mit der chemischen Behandlung und mit der Zeit. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1709—1718, 1907.

F. v. Lerch, Beitrag zur Kenntnis der Thoriumzerfallsreihe. Wien. Ber **116**, 1443—1450, 1907.

V. F. Hess, Über die Zerfallskonstante von $Ac\,A$. Wien. Ber. **116**, 1121 bis 1133, 1907.

W. Marckwald u. **B. Keetman,** Notiz über das Ionium. Chem. Ber. **41,** 59–60, 1908.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

W. Ramsay, Lithium in radioactive minerals. Nat. **77,** 412, 1908.

Gleditsch, Sur le lithium dans les minerais radioactifs. C. R. **146,** 331 bis 333, 1908.

W. Ramsay et **A. Cameron,** Le lithium dans les minerais actifs. C. R. **146,** 456—457, 1908.

F. Bordas, Contribution à l'étude de la formation de certaines pierres précieuses de la famille des aluminides. C. R. **146,** 21—24, 1908.

G. Jaffé, Über die Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumstrahlen. Ann. d. Phys. **25,** 257—284, 1908.

L. Zlobicki, Über den Einfluß des Radiums auf die elektrolytische Leitfähigkeit kolloidaler Lösungen. Krak. Anz. 1907, 1009—1016.

F. A. Crowther, On the fatigue of metals subjected to radium rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **14,** 340—350, 1907.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

H. Gerdien, Untersuchungen über die atmosphärischen radioaktiven Induktionen. Abh. Gött. Ges. d. Wiss. **5,** Nr. 5, 1907.

K. Kurz, Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an radioaktiven Substanzen. Phys. Zeitschr. **9,** 177—184, 1908.

H. P. Cady u. **D. F. Mc Farland,** Das Vorkommen von Helium in Naturgas und die Zusammensetzung von Naturgas. Journ. Amer. Chem. Soc. **29,** 1523—1536, 1907.

W. W. Strong, Die durchdringungskräftige Strahlung. Phys. Zeitschr. **9,** 117—119, 1908.

A. Brochet, Sur la radioactivité des eaux de Plombières. C. R. **146,** 175 bis 177, 1908.

E. Sarasin, C. E. Guye et **J. Micheli,** Sur la radioactivité des eaux de Lavey-les-Bains. Arch. sc. phys. et nat. **25,** 36—44, 1908.

F. Jentzsch, Die Radioaktivität der Kissinger Heilquellen. Phys. Zeitschr. **9,** 120, 1908.

J. Joly, The radioattivity of sea-water. Phil. Mag. **15,** 385—393, 1908.

M. Bamberger, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. I. Wien. Ber. **116,** 1473—1488, 1907.

D. Pacini, Sulla radioattività indotta dell'atmosfera nel golfo ligure. Cim. **16,** 24—28, 1908.

G. A. Blanc, Sulla presenza di torio nel suolo a Roma. Lincei Rend. **17,** 101—106, 1908.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

5. Band. Jahr 1908. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Die Natur der von Radium-Emanation bewirkten chemischen Änderung. III. Teil.[1])

Von **Alexander Thomas Cameron** und Sir **William Ramsay.**

Die erste Abhandlung dieser Reihe[2]) enthielt eine Tabelle[3]) über die Messungen des Betrages, in welchem Wasser durch Radium-Emanation zersetzt wird. Die Kurve, die wir erhielten, wenn wir die Zunahme des Gasvolumens als Funktion der Zeit auftrugen, verlief nicht exponential. Sie glich im Charakter der Kurve, die den Abfall der Emanation darstellt, indessen war ihre Halbwertperiode 2,53 Tage, während die der Emanation 3,86 Tage ist. Die Versuchsmethode hatte eine beständige Änderung des Volumenverhältnisses zwischen der Gasphase und der Wasserphase zur Folge. Vermutlich erklärt sich hieraus die beobachtete Unstimmigkeit. Es erschien wünschenswert, weitere Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen.

Wir stellten einen Apparat her, in dem die Gasphase wie die Wasserphase konstant gehalten wurden; die Änderungen der Gasmenge wurden dabei durch den von ihr ausgeübten Druck abgelesen. Unter diesen Verhältnissen mußte sich die Emanation, sofern sie dem Henryschen Gesetze gehorcht, in bestimmtem Verhältnis auf die beiden Phasen verteilen; da es nun sicher zu sein scheint, daß das umgebende Medium die Abfallsgeschwindigkeit nicht beeinflußt[4]), so mußte das Verhältnis zwischen der Emanation in der Wasserphase und

1) Einleitung und Schluß einer Abhandlung der Autoren über „die chemische Wirkung der Radium-Emanation. III. Teil. Wirkung auf Wasser und gewisse Gase". (Proc. Roy. Soc. 1908.)

2) Trans. Roy. Soc. **91**, 931, 1907.

3) a. a. O. S. 941.

4) Vgl. Moore, Proc. Roy. Soc.

der Emanation in der Gasphase während des ganzen Versuches konstant bleiben.

Die erhaltenen Ergebnisse waren einfach. Die Kurve für die Zersetzungsgeschwindigkeit verlief exponential. Die Analyse zeigte, daß die Gesamtwirkung der Halbwertperiode der Emanation (3,86 Tage) um so näher kam, je genauer die Versuchsdaten waren.

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir für die Wiedervereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar war der Erfolg derart, daß eine Ausdehnung der Beobachtungen auf andere Gase wünschenswert erschien. Auf die quantitativen Ergebnisse dieser Versuche darf kein großes Gewicht gelegt werden; sie sind als vorläufige Untersuchungen zu betrachten. Dagegen scheinen die qualitativen Ergebnisse interessant genug, um der sofortigen Veröffentlichung wert zu sein.

Es ergab sich, daß Kohlensäure in Kohlenstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd zersetzt wird, Kohlenoxyd in Kohlenstoff, Sauerstoff und Kohlensäure; Ammoniak wird in beträchtlicher Menge in Stickstoff und Wasserstoff verwandelt; die Gaskomponenten vereinigen sich bei derselben anwesenden Emanationsmenge in geringerem Betrage. Salzsäure wird in Wasserstoff und Chlor zersetzt, und die Absorption des Chlors in Quecksilber gestattet, die Wirkung messend zu verfolgen. Bislang ist das einzige untersuchte Gas, an welchem eine Wirkung der Emanation nicht zu erkennen war, Wasserdampf. Das ist besonders im Hinblick auf die verhältnismäßig schnelle Zersetzung des Wassers unter denselben Verhältnissen bemerkenswert. Im ganzen sind zwanzig Versuche zu verzeichnen, vier mit Wasser, fünf mit Wasserstoff und Sauerstoff, drei mit Kohlensäure, ebenso viele mit Ammoniak, und je einer mit Kohlenoxyd, Salzsäure, Stickstoff und Wasserstoff, Knallgas bei 130^0, und Dampf bei 130^0.

Wir haben bereits gezeigt, daß, so oft wir genaue Messungen an Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff erhalten haben, die Ergebnisse eine Exponentialkurve liefern, deren Halbwertperiode sich dem Werte 3,86 Tage, also der Halbwertperiode für den Zerfall der Radium-Emanation, nähert. Wie wir gezeigt haben, scheint jedes Emanationsteilchen beim Zerfall eine chemische Wirkung von bestimmtem Betrage hervorzubringen, denn die zu einer bestimmten Zeit umgesetzte Menge ist proportional der Änderung des Gasvolumens in dieser Zeit. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Stickstoff und Wasserstoff, sowie von Kohlenoxyd, bestätigt diese Behauptung, obschon im letztgenannten Falle anscheinend mehrere Änderungen gleichzeitig verlaufen. Es bleibt die Frage zu beantworten: auf welche Weise werden diese chemischen Wirkungen her-

vorgebracht? Viele Beobachter haben die chemischen Erscheinungen untersucht, welche durch elektrische Energie bei verschiedener Anwendungsform hervorgerufen werden. Beispielsweise ist eine große Anzahl chemischer Reaktionen durch die stille elektrische Entladung hervorgebracht worden; darüber ist von Berthelot und anderen Forschern in zahlreichen Arbeiten berichtet worden. Diese Arbeiten behandeln hauptsächlich die Herstellung organischer Verbindungen. Collie[1]) hat gezeigt, daß ein Strom bei niedrigem Druck Kohlensäure sehr schnell zersetzt; unter der Wirkung des Stromes vereinigen sich Sauerstoff und Kohlenoxyd langsam wieder.

Zahlreiche Untersuchungen haben ferner ergeben, daß verschiedene chemische Reaktionen, wie die Bildung von Ozon, die Zersetzung von Ammoniak, von Stickoxyd und von Kohlenoxyd, unter der Einwirkung ultravioletten Lichtes verlaufen. In diesem Zusammenhange mag die Arbeit von Chapman, Chadwick und Ramsbottom[2]) angeführt werden.

Mit derartigen Erscheinungen sind die zahlreichen chemischen Änderungen streng vergleichbar, welche von Radiumpräparaten hervorgerufen werden, die in Glasröhren eingeschlossen sind und mittels ihrer die Glashülle durchdringenden Strahlen, also der β-Strahlen oder Elektronen, wirken können.

Wir haben gefunden, daß diese Strahlen auf Wasser oder auf Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff keine Wirkung ausüben.[3]) Sie veranlassen die Vereinigung zwischen Wasserstoff und Chlor[4]), verwandeln gelben Phosphor in roten (nach Versuchen von Berthelot), und setzen Jod aus Jodwasserstoffsäure in Freiheit.[5]) Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Umwandlungen sind von derselben Natur, aber der Wirkungsgrad ist viel größer. Das läßt sich aus der Annahme erklären, daß die Wirkungen durch α-Teilchen hervorgebracht werden. Deren Energie ist ungeheuer viel größer als die der β-Teilchen, wie aus ihrem Ionisierungsvermögen hervorgeht. Man nimmt an, daß die Ionisation, welche in Gasen durch α-Teilchen oder durch Kathodenstrahlen oder Röntgenstrahlen hervorgerufen wird, darauf beruht, daß die Gasteilchen durch Stoß oder auf irgendeine andere

1) Trans. Roy. Soc. **79**, 1063, 1901.

2) Trans. Roy. Soc. **91**, 942, 1907.

3) Ramsay, K. Vet. Nobel Inst. **1**, 1, 1905. — Jorissen und Ringer, Chem. Ber. **39**, 2093, 1906.

4) Jorissen und Ringer, a. a. O.

5) Creighton and Mackenzie, Amer. Chem. Journ. **39**, 474, 1908.

Weise eine elektrische Ladung erhalten. Nehmen wir an, ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff werde mit α-Teilchen bombardiert, so daß geladene Ionen von beiden Gasen gebildet werden, so ist eine teilweise Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff sicher. Man kann erwarten, daß die Wirkung der Entbindung von Teilchen in Wasser viel größer ist; man vergleiche die Wirkung einer zur Explosion gebrachten Ladung Schießbaumwolle in einem begrenzten und in einem offenen Raume. Der Stoß zertrümmert unzählige Wassermoleküle und erzeugt geladene Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Einige von diesen vereinigen sich wieder. Der Teil von ihnen, welcher der Wiedervereinigung entrinnt, bringt die Volumenänderungen hervor, die tatsächlich gemessen werden.

Die bei 130° ausgeführten Versuche stützen diese Ansicht keineswegs. Zunächst gibt bekanntlich Radium-Emanation selbst nur α-Teilchen ab. Sie zerfällt der Reihe nach in die Produkte Radium *A*, Radium *B* und Radium *C*. Von diesen geben das erste und dritte α-Teilchen, das zweite und dritte β-Teilchen ab. Die halbe Lebensdauer dieser Produkte beträgt weniger als eine halbe Stunde. Während der ersten vier Stunden nach Einbringung der Emanation in einen bekannten begrenzten Raum steigt die α-Aktivität fast auf das Dreifache des Anfangswertes. Wenn jedes α-Teilchen eine bestimmte Wirkung hervorbringt, so müßte die Wiedervereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in ähnlichem Maße zunehmen. Die erhaltene Kurve ist aber nahezu eine Gerade und stützt diese Annahme nicht. (Die anfängliche Volumenzunahme, die am Ende der ersten Stunde einen Höchstwert erreicht, und die wir bei diesem Versuch sowie bei den Versuchen mit Knallgas bei Lufttemperatur, mit Kohlenoxyd und mit einem Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff gefunden haben, diese Zunahme scheint von einer örtlichen Temperatursteigerung herzurühren; diese wiederum ist durch die Emanation verursacht, die, selbst bei 130°, genügend Wärme an das umgebende Gas abgibt, um dessen Druck merklich zu erhöhen.)

Andererseits würde die Wirkung auf Dampf der auf Chlorwasserstoff analog sein; im letzteren Falle wurde Zersetzung beobachtet. Indessen wurde keine Wirkung auf Dampf wahrgenommen. Die einzige Erklärung, welche diese Beobachtung mit den übrigen in Einklang bringen kann, besteht in der Annahme, daß bei der Temperatur des Versuches die umgekehrte Reaktion schnell genug verläuft, um die sofortige Wiedervereinigung alles etwa gebildeten Wasserstoffs und Sauerstoffs zu veranlassen. Es ist daran zu erinnern, daß das Gas

freien Wasserstoff enthielt, dessen Gegenwart die Chancen einer Wiedervereinigung erhöhen muß.

Diese Arbeit betrifft nur molekulare Änderungen. Ob, wenn die Emanation solche hervorruft, ein Teil der Energie zur Zerlegung der Atome, etwa des Kohlenstoffes oder des Chlors, benutzt wird, je nachdem, welches Gas man untersucht, das ist eine ganz andere Frage. Einstweilen begnügen wir uns damit, die hauptsächliche Schlußfolgerung zu wiederholen, zu der wir in dieser Arbeit gelangt sind. Sie lautet:

So oft Radium-Emanation chemische Änderung bewirkt, so bringt — sofern die übrigen Verhältnisse ungeändert bleiben — jedes Teilchen der Emanation bei seinem Zerfall eine Änderung von demselbe Betrage hervor.

University College, London.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 17. Juni 1908.)

Die Natur der von Radium-Emanation bewirkten chemischen Änderung. IV. Teil.[1])

Von **Alexander Thomas Cameron** und Sir **William Ramsay.**

Im zweiten Abschnitt unserer Arbeit[2]) haben wir über einige Versuche berichtet, bei denen wir Wasser und Kupfersalzlösungen mit Emanation behandelt und die entstehenden Produkte untersucht haben. Es scheint, daß die Emanation bei Gegenwart von Wasser in Neon, bei Gegenwart von Kupfersalzlösungen in Argon zerfällt. Es waren gewisse Anzeichen dafür vorhanden, daß geringe Spuren von Kupfer in Lithium und möglicherweise auch in Natrium umgewandelt würden. Die Versuche wurden in Gefäßen aus Kaliglas und aus Natriumglas ausgeführt. Um die möglichen Fehlerquellen auf ein Mindestmaß zurückzuführen, beschlossen wir, diese Versuche in Quarzglasgefäßen zu wiederholen. Zu diesem Zwecke bezogen wir von der Firma

---

1) IV. Teil der Arbeit der Autoren über „die chemische Wirkung der Radium-Emanation". — „Wirkung auf Wasser."

2) Trans. Roy. Soc. 91, 1593, 1907.

Johnson & Matthey eine Röhre aus ganz reinem Quarzglas. Das Material war vor dem Formen eine halbe Stunde lang gekocht worden, um die Alkalien durch Verdampfung zu beseitigen.

Es empfiehlt sich, an dieser Stelle die Apparatur zu beschreiben. Sie gelangt gegenwärtig bei einer Versuchsreihe zur Anwendung, deren Ergebnisse bei späterer Gelegenheit veröffentlicht werden sollen.

Die Quarzglaskugel *I* (Fig. 1) wird zur Hälfte mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt. Sie wird dann mit Hilfe des Schliffes *H*, der mit Gummikitt gedichtet wird, an den Apparat angeschlossen. Der

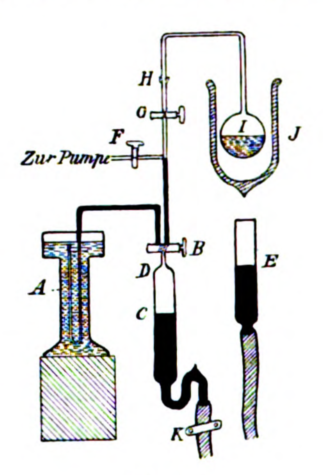


Fig. 1.

Apparat wird durch *F* bis unterhalb des Hahnes *B* ausgepumpt. Die Emanation und das Knallgas werden in der üblichen Weise durch den umgekehrten Heber *A* in die Bürette *C* eingeführt und mit Hilfe der Platinelektroden bei *D* zur Explosion gebracht. Der Gummischlauch wird bei *K* zugeklemmt, *F* geschlossen und *B* und *G* geöffnet. Der größere Teil der Emanation und des überschüssigen Wasserstoffs treten in die Kugel ein. Diese wird dann mit flüssiger Luft umgeben, die sich in dem Vakuumgefäß *J* befindet, und man läßt das Quecksilber *C* so weit füllen, daß es gerade bis über den Hahn *B* steigt, der dann geschlossen wird. Nach Verlauf von einigen Minuten, während welcher sich die gesamte Emanation kondensiert und die Lösung in *I* gefriert, wird *F* geöffnet und der überschüssige Wasserstoff nebst etwa vorhandenem Helium (das sich etwa aus der Radiumbromidlösung bildet) ausgepumpt. Dann schließt man *F* und

läßt das Quecksilber bis eben über den Schliff *H* steigen. Der Hahn *G* wird geschlossen, und der Quecksilberverschluß verhindert jegliches Entweichen.

Es ist gewöhnlich wünschenswert, der Lösung mehr Emanation zuzusetzen. Der Zusatz erfolgt zweckmäßig in Zwischenräumen von drei bis vier Tagen. Die folgende Methode hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen: Man läßt das Quecksilber unterhalb *G* durch Senken des Behälters *E* möglichst weit in *C* hinabsteigen. Die Quecksilberoberfläche wird dann durch Zuklemmen des Gummischlauches eben unterhalb *D* eingestellt und der darüber befindliche Raum durch Auspumpen von *F* aus von allen etwaigen Luftresten befreit. Darauf wird *G* geöffnet. Das unter der Einwirkung der Emanation in der Kugel gebildete Gas treibt das Quecksilber nach *C* hinunter. Man umgibt die Kugel *I* abermals mit flüssiger Luft und kondensiert die Emanation zugleich mit der gefrorenen Lösung. Man öffnet *F*, pumpt das vorhandene Gas aus und sammelt es. Die frische Emanationsmenge wird wie früher zugesetzt, der überschüssige Wasserstoff nebst dem Helium wiederum ausgepumpt. Schließlich bringt man wieder über *H* einen Quecksilberschluß an und schließt *G*. Dieses Verfahren wird gewöhnlich vier- bis fünfmal wiederholt, und die schließliche Emanationsmenge läßt man vollständig zerfallen. Das in jedem Zwischenraum gebildete Gas wird gesammelt und schließlich die Gesamtmenge analysiert. Die Methode der Analyse haben wir an früherer Stelle ausführlich beschrieben.[1])

Bei dem besonderen hier beschriebenen Versuche benutzten wir zwei bis drei cm^3 reinen Wassers, das nach dem an anderer Stelle[2]) angegebenen Verfahren hergestellt worden war. Der darüber befindliche Gasraum war etwas größer. Am Ende des Versuches wurde das Wasser in eine Platinschale übergeführt und verdampft; dann wurde der Rückstand geglüht und gewogen. Die Wage zeigte bis auf $^1/_{50}$ mg genau an. Das tatsächliche Gewicht ergab sich zu 0,00001 Gramm. Der Rückstand lag also innerhalb der Fehlergrenzen der Wägung. Diese Spur eines Rückstandes wurde angefeuchtet und spektroskopisch untersucht. Lithium war sicher nicht vorhanden, dagegen war die Natriumlinie sichtbar. (Das Verfahren kann folgerichtig mit einiger Annäherung an die Genauigkeit auf Lösungen von Kupfersalzen und von Salzen anderer Metalle Anwendung finden.)

---

1) Trans. Roy. Soc. **91**, 1598—1599, 1907.

2) Trans. Roy. Soc. **91**, 1601, Fußnote, 1907.

Die Analyse des Gases lieferte folgendes Ergebnis:

Wasserstoff	8,837 cm³
Sauerstoff	3,509 „
Stickstoff und Kohlensäure	0,292 „
	12,638 cm³.

Der Stickstoffrückstand wurde auf seltene Gase hin untersucht. Der in Holzkohle auf der Temperatur der flüssigen Luft nicht kon-

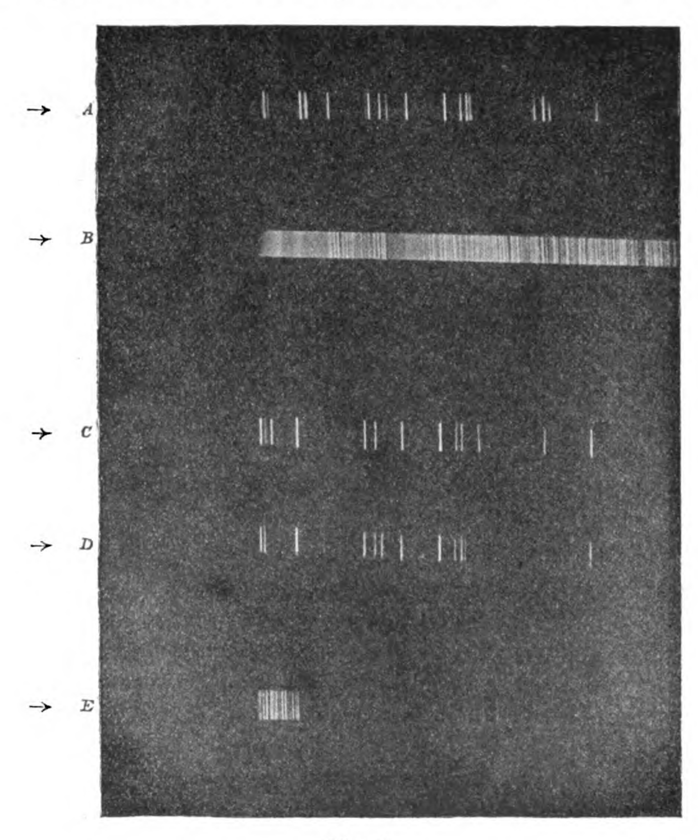


Fig. 2.

densierbare Teil zeigte Helium und Neon. Die gelbe Heliumlinie war außerordentlich intensiv, und die stärksten roten Neonlinien hatten etwa zwei Drittel dieser Intensität. Das stand auf Grund der Tatsache zu erwarten, daß die Gasphase und die Wasserphase annähernd gleich waren; das Helium wurde in der Gasphase erzeugt. Das Spek-

trum wurde zweimal photographiert; die Expositionsdauer betrug sechs bis sieben Minuten. Das Neonspektrum verlosch schnell und war nur während der zweiten Aufnahme sichtbar.

Die Ergebnisse sind aus Fig. 2 ersichtlich. *A* ist das Spektrum des reinen Heliums, *B* das des Eisenbogens, *C* das der zweiten Aufnahme (der untersuchten Gase), *D* das der ersten, und *E* das des reinen Neons. Die Wiedergabe läßt in *C* und *D* nur einige der stärksten roten Neonlinien erkennen. Die gelben Linien von Helium und Neon erscheinen hier als eine einzige dicke Linie, obschon sie auf der Platte deutlich getrennt erscheinen.

Die Linien wurden auf der Teilmaschine ausgewertet und lieferten die nachstehenden Werte. Die Zahlen in der Spalte „Intensität" sind nur in roher Annäherung gültig; sie zeigen aber deutlich das schnelle Verschwinden des Neonspektrums.

Von den nachstehenden Zahlen bedeuten die *kursiv* gesetzten bekannte Wellenlängen. Wo nur diese angegeben sind, wurden sie zu Ausgangspunkten in der Kurve für die graphische Bestimmung der übrigen Wellenlängen gewählt. Die Zahlen hinter den einzelnen Symbolen bedeuten die veröffentlichten Intensitäten.

Nur eine der nicht identifizierten Linien, 5818 (wenn sie 5812 entspricht), war bei dem früheren Versuch beobachtet worden.

Die Spektralröhre war zuvor kalibriert und die vorhandene Gasmenge roh gemessen worden. Das Gesamtvolumen (Helium und Neon) betrug angenähert 0,8 mm^3 (nicht mehr als das Doppelte und nicht weniger als die Hälfte dieses Wertes).

Angesichts des Eindringens kleiner Luftmengen kann auf das Vorkommen von Argon in dem Gasrest kein Nachdruck gelegt werden, obschon es sicherlich in ziemlich beträchtlicher Menge vorhanden war.

Es ist bei derartigen Arbeiten außerordentlich schwierig, zu verhindern, daß während der beträchtlichen Zeit, die notwendig bis zur Beendigung eines Versuches verstreicht, Spuren von Luft in den Apparat eindringen. Nun enthält 0,1 cm^3 atmosphärischen Stickstoffs genügend Argon, um nach Beseitigung des Stickstoffs durch Funkenübergang dessen spektroskopischen Nachweis zu ermöglichen. Dadurch wird es überaus schwierig, den Nachweis zu führen, daß die Gegenwart von Argon auf irgendeiner anderen Ursache beruht. Ebenso ist es keineswegs leicht, Kupferlösungen von allen Spuren von Lithium zu befreien und bündig zu beweisen, daß Lithium in solchen mit Emanation behandelten Lösungen nicht schon zuvor enthalten gewesen ist. Gegen den Nachweis von Neon können solche Einwände nicht erhoben

Wellenlänge		Intensität		Element
		Erste Photographie	Zweite Photographie	
	7065	2	1	*He* 5
	6678	10	10	*He* 5
6650		—	0,5	?
6600	*6599*	1	0,5	*Ne* 4
	6563	3	10	*H* 10
6510	*6507*	2	1	*Ne* 6
6446		—	0,5	?
6406	*6402*	7	2	*Ne* 10
6386	*6383*	3	—	*Ne* 8
6336	*6328*	2	1	*Ne* 6
6303	*6305*	1	—	*Ne* 8
6269	*6267*	2	0,5	*Ne* 10
6220	*6217,5*	1	0	*Ne* 8
6167	*6164*	1	0	*Ne* 10
	6151	3	1	*Hg* 9
6098	*6096*	2	0,5	*Ne* 10
6076	*6074,5*	1	—	*Ne* 10
6034	*6030*	1	0,5	*Ne* 10
5973	*5975*	1	0	*Ne* 6
5947	*5945*	2	0	*Ne* 10
5918		1	—	?
5904	*5903*	1	1	*Ne* 4
	5876	10	10	*He* 10
5863	*5864*	—	0,5	? *Hg* 2, *H* 2
5852	*5853*	3	—	*Ne* 20
5816	*5804*	—	0,5	? *Hg* 2
	5790	1	2	*Hg* 10
	5769	2	2	*Hg* 10
	5461	3	3	*Hg* 10
5338	*5341*	1	—	*Ne* 4
5330	*5332*	1	—	*Ne* 4
	5048	2	1	*He* 2
5037	*5039*	0,5	0,5	*H* sec 3
5028	*5030*	0,5	0,5	*H* sec 3
	5016	7	7	*He* 6
	4922	5	4	*He* 4
	4861	3	4	*H* 20
	4713	6	4	*He* 3
4652	*4652*	1	—	*Hg* 5
4635	*4634*	—	0,5	*H* 6
4620		—	0,5	?
4600	*4598*	2	—	*Hg* 5

Wellenlänge		Intensität		Element
		Erste Photographie	Zweite Photographie	
4579	*4580*	—	0,5	*H* 4
4557	*4554*	1	—	*Hg* 6
4517	*4523*	1	—	*Hg* 6
4489	*4487*	1	0,5	*Hg* 8
	4472	10	10	*He* 6
4461	*4461*	0,5	0,5	*H* 5
4449	*4448*	0,5	0,5	*H* 3
	4438	1	1	*He* 1
	4388	5	3	*He* 3
	4359	6	6	*Hg* 10
	4348	1	1	*Hg* 10
	4340	2	4	*H* 15
4279	*4284*	4	—	*Hg* 6
4269	*4264*	1	—	*Hg* 8
4234	*4234,5*	2	—	*Hg* 6
4197	*4197*	2	—	*Hg* 6
4192	*4192*	0,5	—	*Hg* 5
4167	*4171*	0,5	—	*H* 7
	4144	1	0,5	*He* 2
	4120	2	1	*He* 3
4082	*4078*	0,5	1	*Hg* 10
4046	*4047*	2	3	*Hg* 10
	4026	4	3	*He* 5
	3964	3	2	*He* 4
3917	*3919*	2	—	*Hg* 7
	3888	8	6	*He* 10

werden. Die einzige mögliche Quelle, außer einer Umwandlung, ist das Aluminium der Elektroden. Das Vakuumrohr war zuvor sehr oft bei verschiedenem Druck in Betrieb gewesen und mit Luft gespült worden; es zeigte zum Schluß Spuren von Wasserstoff, und zwar nur von Wasserstoff. Es ist undenkbar, daß Neon also zufällig gerade bei zwei Versuchen mit Wasser entstanden sein soll, in denen die Rückstände untersucht worden sind, während bei den zahlreichen ähnlichen Versuchen mit anderen Lösungen kein Neon nachgewiesen werden konnte. Wir müssen die Überführung von Emanation in Neon — bei Gegenwart von Wasser — als unbestreitbar erwiesen ansehen, und, wenn wir eine „Überführung“ als eine nach Willkür, durch Änderung der Versuchsbedingungen herbeigeführte Umwandlung definieren,

so ist dies der erste Fall einer Überführung, für die ein bündiger Beweis erbracht worden ist.

University College, London.

Zusatz vom 9. Juni 1908.

Seit wir diese Arbeit vorgelegt haben, haben wir die angesammelten Gasrückstände untersucht, die wir von der Radiumbromidlösung durch Pumpen abgesaugt haben, nachdem wir den Wasserstoff und Sauerstoff durch Funkenübergang und die Emanation in der üblichen Weise beseitigt hatten. Der schwerere Teil wurde mit Hilfe von Holzkohle beseitigt, die auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt worden war. Der leichtere Teil bestand zum größeren Teile aus Helium. Neon war zweifellos zugegen. Das Spektrum wurde photographiert, und viele Linien wurden endgültig identifiziert. Das stand zu erwarten in Anbetracht des Umstandes, daß die Radiumbromidlösung selbst die flüssige Phase darbot.

Die Einzelheiten der Ergebnisse sollen später veröffentlicht werden.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 17. Juni 1908.)

Berichte.

Der Stand der Forschung über die sekundäre Röntgenstrahlung.

Von **Charles G. Barkla.**

Bald nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen wurde von Röntgen[1]) und anderen Forschern beobachtet, daß Substanzen, die in den Weg der primären Strahlung gebracht wurden, der Ausgangspunkt einer Strahlung waren, welche ähnliche Eigenschaften besitzt wie die ursprüngliche. Diese Sekundärstrahlen sind seither von vielen Physikern untersucht worden, und wenn auch diese Forschungen noch weit davon entfernt sind, als abgeschlossen betrachtet werden zu

1) Wied. Ann. 64, 18, 1898.

können, so hat man doch schon viel über die besonderen Eigenschaften dieser Strahlen und über ihren Ursprung erfahren.

Perrin[1]) beobachtete die Ionisation, welche die von Platten aus verschiedenen Materialien beim Auftreffen eines primären Strahlenbündels hervorgehenden Sekundärstrahlen in Luft erzeugen. Er fand, daß die schwereren Metalle durch die Emission von Sekundärstrahlen eine beträchtliche Zunahme der Gesamtionisation in der Luft hervorriefen, welche von den Primärstrahlen durchlaufen wurde, während leichte Stoffe eine geringe oder keine merkliche Zunahme hervorriefen.

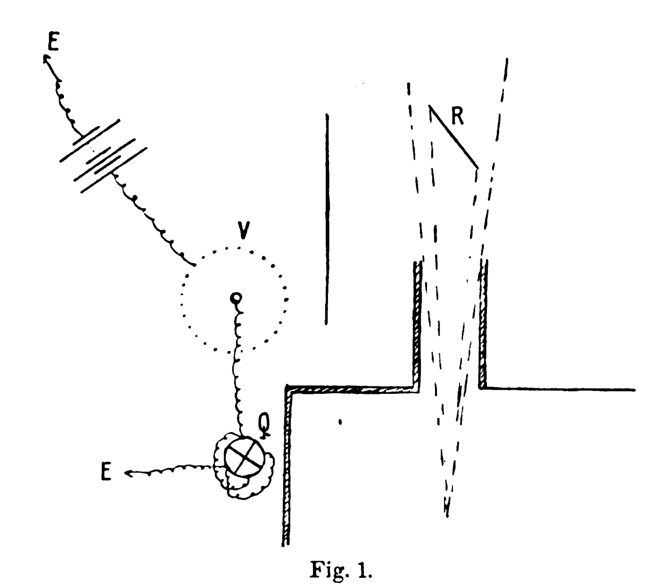


Fig. 1.

Townsend[2]), maß die Ionisation, welche diese Strahlen erzeugen. Zu diesem Zwecke ließ er sie durch die Maschen eines zylindrischen Gefäßes V (s. Fig. 1) aus Drahtnetz hindurchgehen. Längs der Achse dieses Zylinders war eine isolierte Elektrode angeordnet, die mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers Q in Verbindung stand. Das Drahtnetz selbst wurde auf einem hohen Potential gehalten. Die Sekundärstrahlen drangen in das zylindrische Gefäß ein und riefen Ionisation der Luft im Innern hervor. Die Größe der Ablenkung des Elektrometers bildete dann ein Maß für den Sättigungsstrom und

1) Ann. de Chim. et de Phys. (7) **11**, 496, 1897.

2) Proc. Phil. Soc. Cambr. **10**, 217, 1899.

folglich auch für die im Innern des Zylinders seitens der von R kommenden Sekundärstrahlen erzeugte Ionisation.

Das Größenverhältnis der seitens der von verschiedenen Materialien stammenden Sekundärstrahlen erzeugten Ionisation geht aus den Zahlen der Tabelle I hervor.

Tabelle I.

Material	Ionisation
Kupfer	70
Zink	68
Messing . . .	66
Festes Paraffin .	30
Blei	24
Glas	75
Aluminium . .	6
Luft	2

Diese Zahlen geben uns keinen Aufschluß über irgendeine besondere Eigenschaft der Strahlen, denn sie sind abhängig nicht nur von der Intensität der von gleichen Massen der verschiedenen Substanzen ausgehenden Sekundärstrahlung, sondern auch von dem Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen und von der Durchlässigkeit der strahlenden Substanz, sowohl für die Primärstrahlen, als auch für die Sekundärstrahlen. Die nachstehenden entsprechenden Zahlen (Tabelle II) zeigen die Ionisation, welches dasselbe Strahlenbündel nach dem Durchgang durch ein 0,025 cm dickes Aluminiumblättchen hervorrief:

Tabelle II.

Material	Ionisation
Kupfer	2,5
Zink	3
Messing . . .	2,5
Paraffin	15,5
Blei	6
Glas	3
Aluminium . .	3,5
Luft	1

Die Zahlen zeigen eine große Verschiedenheit im Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen.

Sagnac[1]) stellte gleichfalls Untersuchungen über die Sekundär-

1) Ann. de Chim. et de Phys. (7) 22, 493, 1901.

strahlen an. Er beobachtete ihre Wirkung auf eine photographische Platte und die von ihnen erzeugte Ionisation, wie sie sich in der Entladung eines in ihren Weg gestellten Goldblattelektroskops zeigt, welches aber gegen die Wirkung der Primärstrahlen geschützt ist. Er fand, daß selbst die leichtesten von ihm untersuchten Substanzen durchaus wahrnehmbare Sekundärwirkungen ergaben, während schwere Substanzen Wirkungen von gleicher Stärke schon sehr viel schneller erzeugten.

Sagnac schloß daraus, daß die Strahlen nicht diffus reflektierte Primärstrahlen seien, aber leichter absorbiert werden als die Primärstrahlen, von denen sie hervorgerufen werden, und daß die Änderung im Durchdringungsvermögen bei den von leichten Substanzen ausgehenden Strahlen kleiner sei als bei den von schweren Substanzen ausgehenden.

Die bei diesen Versuchen gefundenen Strahlen waren solche, die nachdem sie die Oberfläche der Strahlungsquelle verlassen hatten, durch eine mehrere Zentimeter dicke, Schicht von Luft bei Atmosphärendruck hindurchgegangen waren. Es waren, wie wir sehen werden, Strahlen von derselben Natur wie die sie erzeugenden primären Röntgenstrahlen: elektromagnetische Impulse im Äther. Townsend hat indessen nachgewiesen, daß außer diesen Strahlen noch andere von den Metallen emittiert werden, welche von einer wenige Millimeter dicken Luftschicht absorbiert werden, und welche in der Nähe der strahlenden Substanz sehr starke Ionisation hervorrufen.

Dorn[1]) hat gezeigt, daß diese Strahlen, oder wenigstens einige von ihnen, durch einen Magneten in einem Sinne abgelenkt werden, der auf eine negative Ladung schließen läßt, während Curie und Sagnac[2]) gezeigt haben, daß die strahlende Substanz eine negative Ladung aussendet und selbst positiv geladen wird. Diese Strahlen sind also ihrer Natur nach von der sie erzeugenden Strahlung verschieden, und von ihnen soll in der vorliegenden Arbeit nicht die Rede sein. Diese Arbeit soll sich vielmehr nur auf einen Bericht über die sekundäre Röntgenstrahlung beschränken, welche durch ein Bündel primärer Röntgenstrahlen hervorgebracht wird.

Die Versuche, auf welche ich hier kurz hingewiesen habe, waren nicht umfassend genug, um die Grundlage für eine erschöpfende Theorie der sekundären Röntgenstrahlen zu bilden. Ich habe deshalb das Studium der Sekundärstrahlen in Angriff genommen und bin da-

1) Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle 22, 39, 1900.
2) Journ. de Phys. (4) 1, 13, 1902.

bei von einigen wenigen Substanzen in ihrem elementarsten Zustande, dem gasförmigen, ausgegangen, um den Verlauf der Vorgänge näher untersuchen zu können. Die Größenordnung der beobachteten Effekte wird dabei zwar viel kleiner, aber das wird reichlich durch die Einfachheit der Erscheinungen aufgewogen.

Apparatur.

Zum Nachweis und zur Messung der Sekundärstrahlung benutzte ich ein Elektroskop von besonderer Form, das in Fig. 2 dargestellt ist. Es bestand aus einem Kasten mit vier Wänden aus starkem Messing. Eine Endwand, *G*, war aus Glas, während die gegenüberliegende aus einem dünnen Blatt Papier bestand, das mit Aluminiumfolie bedeckt war. Das Goldblättchen und der Kupferdraht, an dem es befestigt war, hingen in diesem Kasten an einem Schwefelkügelchen *S*, welches

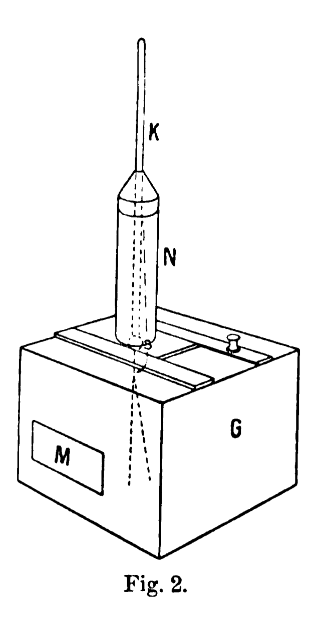


Fig. 2.

seinerseits an dem unteren Ende einer vertikalen Stange *K* befestigt war. Diese Stange ging axial durch einen zylindrischen Hals *N* aus Messing. Die ganze Aufhängevorrichtung war ähnlich der von C. T. R. Wilson bei seinen Versuchen über die spontane Ionisation der Luft[1]) angewandten. Die Verbindung zwischen der Stange und

1) Proc. Roy. Soc. **68**, 151—161, 1901.

dem isolierten Drahte und Goldblättchen konnte durch eine leichte Feder hergestellt werden, welche an dem oberen Ende der Stange befestigt war. Wurde diese Feder in Schwingung versetzt, so stellt sie einen momentanen Kontakt mit dem isolierten Teile des Elektroskops her, dessen Kapazität sehr klein war. [Bei späteren Versuchen bewerkstelligte ich die Verbindung zwischen der Stange und dem Goldblättchen, wenn sie erforderlich war, mit Hilfe eines einfachen Verbindungsdrahtes, der von außerhalb des Kastens gelenkt wurde.] Der Ausschlag des Goldblättchens wurde durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet. Dieses war genau vor einem kleinen Glasfenster M in einer der Seitenwände des Kastens befestigt. Die

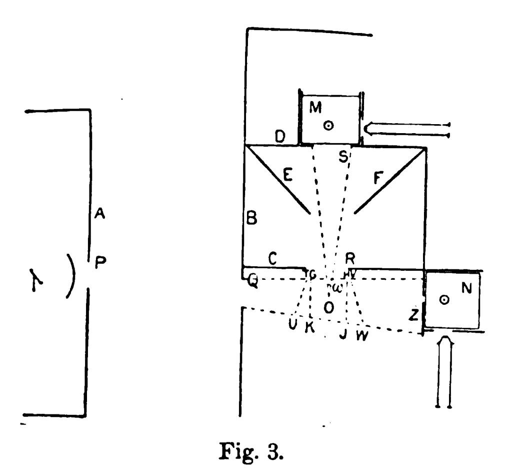


Fig. 3.

Stange jedes Elektroskops war mit dem einen Pol einer Batterie verbunden, deren anderer Pol geerdet war. Der isolierte Draht mit dem Goldblättchen jedes Elektroskops konnte auf diese Weise mit Hilfe der Kontaktvorrichtung geladen werden. Diese verband momentan die Stange mit dem Draht und dem Goldblättchen und ließ diese dann mit ihrer Ladung isoliert.

In jedem Elektroskop trat ein geringer Elektrizitätsverlust auf, der von der normalen Ionisation der Luft in dem das Goldblättchen enthaltenden Kasten herrührte. Der Verlust durch den Schwefel an der Aufhängung muß überaus klein gewesen sein; er ging von der auf konstantem Potential gehaltenen Stange zu dem Draht mit dem Goldblättchen. Im normalen stationären Zustande, wenn das Potential zur Erzeugung eines Sättigungsstromes ausreichte, war der Elektrizitäts-

verlust ein Maß für die normale Ionisation der Luft in dem Kasten. Der Kasten war während aller Versuche geerdet.

Fig. 3 gibt eine ausreichende Anschauung von der bei den meisten meiner Versuche benutzten Arbeitsmethode. Die Primärstrahlung ging von der Röntgenröhre aus durch die in Bleischirmen angebrachten Öffnungen *P* und *Q* hindurch und durchlief das etwa in dem Raume zwischen *Q* und *Z* befindliche Gas.[1]) Das Elektroskop *M* war mit seiner dünnen Aluminiumwand *S* so aufgestellt, daß es Sekundärstrahlen empfing, welche von dem in dem Raume *TUWV* enthaltenen Gase ausgingen. Das Elektroskop *N* hingegen empfing ein schmales Bündel primärer Strahlen durch die Öffnung *Z* hindurch.

Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlen.[2])

Zuerst wollte ich die Beziehung zwischen der Absorbierbarkeit der Primärstrahlen und jener der Sekundärstrahlen untersuchen. Zu diesem Zwecke beobachtete ich zunächst das Verhältnis der Ausschläge der beiden Elektroskope infolge der in diesen Elektroskopen seitens der primären und der sekundären Strahlung hervorgebrachten Ionisation. Dieses Verhältnis war natürlich von der Größe der Öffnungen *S* und *Z* abhängig; ich beobachtete aber, daß das Verhältnis unter gewöhnlichen Verhältnissen konstant blieb.[3]) Vor die Öffnung *Z* wurde ein Aluminiumblech gesetzt und dann die prozentuale Abnahme der Zerstreuung in dem „primären“ Elektroskop (d. h. dem von der Primärstrahlung getroffenen, zum Unterschied von dem „sekundären“ oder dem von der Sekundärstrahlung getroffenen Elektroskop) beobachtet. Dabei wurde das sekundäre Elektroskop benutzt, um für die Intensität des primären Strahlenbündels als Vergleichsmaß zu dienen. Wenn ich ein ähnliches Aluminiumblech unmittelbar vor die Öffnung *S* stellte während die Öffnung *Z* unbedeckt war, so wurde die ionisierende Wirkung des Sekundärstrahlenbündels herabgesetzt. Diese Herabsetzung wurde nun beobachtet. Diese Beobachtungen ergaben die prozentuale Absorption für das primäre bzw. das sekundäre Strahlenbündel. Bei den ersten Versuchen an leichten Gasen mit Primärstrahlen von nur mäßigem Durchdringungsvermögen waren die Absorptionen

1) Einzelheiten hierüber s. Phil. Mag. (6) **5**, 685, 1903.

2) Barkla, Phil. Mag. **7**, 543, 1906 (Mai) und **7**, 812, 1906 (Juni).

3) Wenn sich das Durchdringungsvermögen der Primärstrahlen beträchtlich änderte, so erfolgte auch eine Änderung des Verhältnisses; derartige Änderungen erfolgten aber, von einigen besonderen Fällen abgesehen, sehr allmählich.

innerhalb der Grenze der möglichen Versuchsfehler die gleichen. Um dies genauer zu prüfen, brachte ich dann Aluminiumbleche von gleicher Dicke vor das primäre wie vor das sekundäre Elektroskop, so daß also beide Strahlenbündel infolge des Durchganges durch dieselbe Schichtdicke des Metalles Absorption erlitten. Ich bestimmte nun wiederum das Verhältnis der beiden Ausschläge infolge des Durchganges der Strahlenbündel durch die Elektroskope. Wiederum konnte ich unter denselben Verhältnissen keinen Unterschied zwischen der Absorption der Primärstrahlen und der der Sekundärstrahlen entdecken. Der Genauigkeitsgrad bei diesen Versuchen wird aus den nachstehend (in Tabelle III) mitgeteilten Ergebnissen ersichtlich werden. — [Die durch ein Strahlenbündel hervorgerufene Ionisation wurde infolge Durchganges durch ein 0,02 cm dickes Aluminiumblech um ungefähr 40 v. H. und infolge Durchganges durch ein 0,04 cm dickes Aluminiumblech um un-

Tabelle III.

Versuchsbedingungen	Versuchsdauer in Minuten	Ausschlag des primären Elektroskops	Ausschlag des sekundären Elektroskops	Verhältnis des „sekundären“ Ausschlags zum „primären“
Ohne absorbierende Bleche	24	31,05	10,6	34,1 : 100
2 je 0,01 cm dicke Aluminiumbleche vor jedem Elektroskop	28	31	10,45	33,7 : 100
Ohne absorbierende Bleche	26	30,4	10,5	34,5 : 100
Ohne absorbierende Bleche	21	34,75	10,3	29,6 : 100
Je ein 0,04 cm dickes Aluminiumblech vor jedem Elektroskop	50	30,4	8,15	26,8 : 100
Ohne absorbierende Bleche	30	34,6	9,7	28 : 100
Ohne absorbierende Bleche	25	29,05	11,3	38,9 : 100
Je ein 0,04 cm dickes Aluminiumblech vor jedem Elektroskop	40	19,5	7,5	38,4 : 100
Ohne absorbierende Bleche	30	23,75	9,5	40 : 100
Ohne absorbierende Bleche	25	26,7	11,6	43,4 : 100
Je ein 0,04 cm dickes Aluminiumblech vor jedem Elektroskop	46	20,1	8,45	42,4 : 100
Ohne absorbierende Bleche	20	21,2	9,2	43,4 : 100

gefähr 60 v. H. verringert.] Man sieht aus der Tabelle, daß in jedem Falle der Betrag der Ionisation im sekundären Elektroskop durch das absorbierende Blech ein wenig stärker vermindert wurde, als im primären Elektroskop. Aber die wirkende Schichtdicke des Bleches vor dem sekundären Elektroskop war vermutlich zwischen 2 und 3 v. H. größer als die des Bleches vor dem primären Elektroskop, weil nämlich einige der durch das Blech gehenden Sekundärstrahlen etwas schräg auffallen. Daher muß der tatsächliche Unterschied in der Absorption, sofern überhaupt ein Unterschied bestand, überaus klein gewesen sein.

Um Versuche mit solchen Strahlen anzustellen, die sich hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens von den in den obigen Versuchen verwandten stark unterscheiden, benutzte ich als Primärstrahlung die Sekundärstrahlung von Kupfer. [Diese wird durch ein 0,0104 cm dickes Aluminiumblech in Höhe von 71 v. H. absorbiert.] Auch jetzt fand ich wieder, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die Absorbierbarkeit der sekundären (im vorliegenden Falle tertiären) Strahlen von Luft dieselbe war, wie die der sie erzeugenden Strahlen.

Innerhalb weiter Grenzen des Durchdringungsvermögens der Primärstrahlen — von sehr weichen Strahlen bis zu solchen von mäßiger Härte — weicht also die von Luft ausgehende Sekundärstrahlung in ihrem Durchdringungsvermögen nicht merklich von der sie hervorrufenden Primärstrahlung ab. Ähnliche Ergebnisse habe ich auch aus Versuchen mit anderen Gasen, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Schwefeldioxyd, erhalten. Kürzlich hat Crowther[1]) die Reihe dieser Gase noch auf Helium, Ammoniak, Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd und Methylacetat ausgedehnt.

Es hat sich aber gezeigt, daß nicht nur diese leichten Gase eine Sekundärstrahlung emittierten, welche hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens von der sie hervorrufenden Primärstrahlung nicht zu unterscheiden war, sondern daß auch gewisse leichte feste Körper, wie Kohle, Papier, Paraffin usw. unter dieselbe Kategorie fallen. In diesen Fällen hatten die den Primärstrahlen ausgesetzten Substanzen die Gestalt dünner Blättchen, so dünn, daß sie nur einen geringen Bruchteil der primären und der sekundären Strahlen absorbierten. Die aus der Oberfläche heraustretende Strahlung war dann angenähert dieselbe, wie die von den Atomen selbst emittierte. [Nur bei Verwendung sehr dünner Schichten kann man eine richtige Schätzung der Absorbierbarkeit der Strahlung machen, wie sie von den Atomen emittiert wird.

---

1) Phil. Mag. (6) **14**, 653—675, 1907.

Platten von größerer Dicke liefern Sekundärstrahlen von größerer durchschnittlicher Härte, denn die tieferen Schichten werden nur von den harten Strahlen erreicht, und die durchdringungskräftigsten Sekundärstrahlen dringen verhältnismäßig am meisten bis zur Oberfläche vor. Folglich führt die Hinzufügung weiterer Metallschichten zur Überlagerung nur der härtesten Sekundärstrahlen, und die Zusammensetzung der aus einer dicken Platte hervorgehenden Strahlung ist somit gänzlich verschieden von der in einer dünnen Schicht erzeugten.]

Wir hatten also gesehen, daß im allgemeinen leichte Substanzen Strahlungen emittieren, die sich an Durchdringungsvermögen sehr wenig von den sie hervorrufenden Primärstrahlen unterscheiden. Die Untersuchung führte jedoch mittelbar zu der Schlußfolgerung von Sagnac, daß selbst die von leichten Substanzen ausgehende Strahlung ein wenig stärker absorbiert wird, als die sie erzeugende Primärstrahlung. Direkte Versuche mit Bündeln „weicher" und mäßig durchdringungskräftiger Strahlen haben keinen Unterschied zwischen primärer und sekundärer Strahlung gezeigt.

Bei Verwendung durchdringungskräftigerer Primärstrahlen lagen unmittelbare wie mittelbare Anzeichen eines ausgesprocheneren Unterschiedes in der Absorbierbarkeit der beiden Strahlenbündel vor. Beatty[1]) hat kürzlich diesen Punkt mit empfindlicheren Apparaten untersucht und diese Folgerungen bestätigt und erweitert.

Ähnliche Versuche über die Sekundärstrahlung, welche von schwereren Substanzen ausgeht, haben die von Townsend und von Sagnac erhaltenen Ergebnisse bestätigt, daß nämlich diese Sekundärstrahlung leichter absorbiert wird — in vielen Fällen sogar viel leichter absorbiert wird — als die sie hervorbringende Primärstrahlung. Beispielsweise wurden bei den Versuchen von Townsend die von Kupfer und Zink ausgehenden Sekundärstrahlen viel leichter absorbiert, als die von Paraffin ausgehenden; die prozentuale Absorption betrug in diesen drei Fällen 96 bzw. 95 und 48 v. H.

Wir haben also gesehen, daß sich die Stoffe in zwei Klassen einteilen lassen, die wir kurz als „Zerstreuende" und „Umformende" kennzeichnen können. Das ist indessen nur eine passende Einteilung der Stoffe insofern, als sie von Röntgenstrahlung mäßiger Durchdringungskraft getroffen werden, und bedeutet, daß manche Stoffe eine Strahlung emittieren, welche der primären sehr ähnlich ist, daß da-

1) Phil. Mag. (6) **14**, 604, 1907.

gegen andere eine Strahlung emittieren, welche sich ganz merklich von der primären unterscheidet.

Es stellte sich heraus, daß Wasserstoff, Luft, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Schwefeldioxyd, Kohle, Papier, Holz, und selbst Aluminium und Schwefel der ersten Klasse angehören, während Kalzium, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Platin und Blei Strahlungen von beträchtlich geringerem Durchdringungsvermögen als die sie verursachende Primärstrahlung aussenden, und somit zur zweiten Klasse gehören.

Dichte, Molekulargewicht und Atomgewicht des strahlenden Körpers.

Die erstgenannten Stoffe waren leicht, die letztgenannten schwer. Es war zu untersuchen, ob das Verhalten von der Dichte, dem Molekulargewicht oder dem Atomgewicht abhängt.

Es wurden nunmehr die Verbindungen Ammoniumkarbonat, Kalk, Kalzium, Kaliumkarbonat und Kupfersulfat untersucht. Es zeigte sich, daß Ammoniumkarbonat eine der primären sehr ähnliche Sekundärstrahlung emittierte, die anderen Verbindungen dagegen Sekundärstrahlungen, welche viel stärker absorbierbar waren als die primären. Somit gehört Ammoniumkarbonat, ein Stoff mit größerem Molekulargewicht als Kalzium oder Kalk, der zerstreuenden Klasse an, während Kalzium und Kalk zu den umformenden Stoffen gehören. Aluminium gehört gleichfalls der ersten Klasse an, während Kalzium, ein Stoff von geringerer Dichte, der zweiten angehört.

Im übrigen hatten alle Elemente der ersten Klasse geringeres Atomgewicht als irgendeines der zweiten Klasse, und die von einer Verbindung ausgehende Strahlung war hinsichtlich ihrer Absorbierbarkeit so beschaffen, wie sie sich aus einem Gemisch der von den einzelnen Elementen der Verbindung ausgehenden Strahlungen ergeben würde.

Diese Versuche deuteten darauf hin, daß der Charakter der durch eine gegebene Primärstrahlung ausgelösten Sekundärstrahlung von den dieser Primärstrahlung ausgesetzten Atomen abhängig ist, aber, wenn überhaupt, so doch nicht belangreich von ihrem gegenseitigen Abstand oder ihrer Verbindung mit Atomen anderer Stoffe. Die Versuche über Polarisation (s. d.) lieferten weiteres beweiskräftiges Material hierfür.

Daß die Strahlung eine Eigenschaft des Atoms ist, ist in überzeugendster Weise von Crowther[1]) bestätigt werden. Crowther

1) Phil. Mag. (6) 14, 653—675, 1907.

fand auf Grund von Versuchen an einer Anzahl von Gasen und Dämpfen die relativen Intensitäten der von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff ausgehenden Strahlungen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Sekundärstrahlung eine Eigenschaft des Atoms und von dessen Verbindungszustand unabhängig ist, berechnete er die entsprechenden Werte für Kohlenstoff aus den Versuchsergebnissen für Kohlensäure und für Brom aus Messungen an Äthylbromid. Unter denselben Voraussetzungen berechnete er die relativen Intensitäten der von Ammonium, Stickoxyd, Methylacetat und Äthylbromid ausgehenden Sekundärstrahlungen und verglich sie mit den experimentell bestimmten Intensitäten für diese Stoffe. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle IV.

Tabelle IV.

Stoff	Relative Intensität der Sekundärstrahlung	
	berechnet	beobachtet
NH_3	0,66	0,66
N_2O	1,53	1,53
$CH_3CO_2CH_3$	2,74	2,72
$C_2H_4Br_2$	433	445

Sie zeigen, daß die von einer Verbindung ausgehende Sekundärstrahlung gleich der Summe der von den einzelnen Atomen dieser Verbindung ausgehenden Sekundärstrahlungen ist.

Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und magnetische Eigenschaften des strahlenden Körpers.

Um festzustellen, ob der Charakter der Sekundärstrahlung in irgendwelchem Zusammenhang mit der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit oder den magnetischen Eigenschaften des strahlenden Stoffes steht, stellte ich einen Rost aus Eisendraht in Gestalt eines Flächenbolometer-Rostes her und setzte diesen der primären Röntgenstrahlung aus, genau so wie dies mit den Metallblechen geschehen war. Die im sekundären Elektroskop erzeugte Ionisation war der großen Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlen wegen beträchtlich. Ich schickte dann einen Strom durch den Drahtrost, bis er fast „weißglühend" wurde. Es zeigte sich dann, daß er zwar noch sehr biegsam war, aber unter dem Einfluß eines in seine Nähe gebrachten Magneten nicht mehr abgelenkt wurde. Bei dieser großen Temperatursteigerung, die eine entsprechende Widerstandszunahme und ein Verschwinden der magnetischen Eigenschaften im Gefolge hatte, wurde

keine Änderung der durch das Sekundärstrahlenbündel hervorgerufenen Ionisation beobachtet, obschon eine Änderung der Intensität oder der Absorbierbarkeit der Strahlung um 2 bis 3 v. H. wahrnehmbar gewesen wäre.

Es bestand sonach kein merklicher unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Charakter der Strahlung einerseits und der Temperatur, der Leitfähigkeit oder der magnetischen Permeabilität des strahlenden Stoffes andererseits.

Die Beobachtungen wurden in der nachstehend (Tabelle V) wiedergegebenen Reihenfolge ausgeführt. Die Versuche wurden dabei abwechselnd mit heißem und mit kaltem Drahte angestellt.

Tabelle V.

Zustand des strahlenden Körpers	Ausschlag des Elektroskops in einer Minute
heiß	26,1
kalt	27
heiß	28

Beziehung zwischen der Absorbierbarkeit sekundärer Röntgenstrahlen und dem Atomgewicht des strahlenden Körpers.

Wenn es auch nicht möglich ist, den wahren Charakter der Strahlung, wie sie von einem Atom des strahlenden Stoffes ausgeht, anders als bei Verwendung dünner Platten zu bestimmen, so glaubte ich doch, es möchte sich bei Anwendung von Platten von hinreichender Stärke, um nahezu die gesamte einfallende Primärstrahlung zu absorbieren, das Vorhandensein irgendeiner Gesetzmäßigkeit dort zeigen, wo auf Grund einiger weniger vereinzelter Ergebnisse große Unregelmäßigkeit zu herrschen schien. Ich setzte deshalb nacheinander eine große Anzahl von Elementen der Primärstrahlung aus und beobachtete das Durchdringungsvermögen der von jedem einzelnen ausgehenden Strahlen.

Bei diesen Versuchen verwandte ich keine besondere Sorgfalt darauf, den Charakter der Primärstrahlung konstant zu halten; in einem oder zwei Fällen stellte ich jedoch mit einem Metallpaar abwechselnd mehrere Versuche an, um ihre tatsächliche Stellung zueinander in der Reihenfolge der Absorbierbarkeit festzustellen, als gewisse Zweifel nach den Ergebnissen der ersten Versuche zu bestehen

schienen. Auf diese Weise verfuhr ich bei Wismut und Blei und bei Silber und Kadmium. Die Ergebnisse können folglich nur als annäherungsweise genau gelten, und einige der gewonnenen absoluten Werte für die Absorption besitzen nur geringen Wert, denn ich habe später gefunden, daß unter gewissen Bedingungen einige dieser Elemente Strahlen emittieren, die hinsichtlich ihrer Absorbierbarkeit beträchtlich von diesen Werten abweichen. Die veränderlichsten Strahlen waren die von den Elementen zwischen Silber und Jod ausgehenden (s. Fig. 4). In der Mehrzahl der Fälle fanden sich indessen keine Anzeichen einer großen Veränderlichkeit. Die Elemente wurden regellos untersucht, und nur die Entladung in der Röntgenröhre wurde gewöhnlich beobachtet, um die Primärstrahlen einigermaßen konstant im Charakter

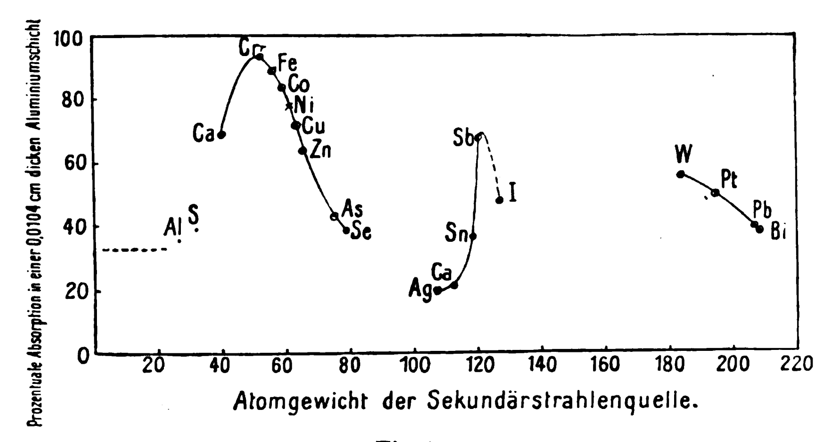


Fig. 4.

zu erhalten. Die Ergebnisse sind zwar unvollständig und enthalten möglicherweise einen oder zwei Fehler hinsichtlich der Einzelheiten, doch sind sie interessant und haben auch bei neueren Arbeiten zur Führung gedient.

Die Absorption der Primärstrahlung betrug ungefähr 33 v. H.

Der Versuch, aus diesen Ergebnissen Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Strahlungen zu berechnen, würde nutzlos sein, denn die primären und sekundären Strahlenbündel bestehen in vielen Fällen aus Gemischen solcher Strahlen, die sich in bezug auf Durchdringungskraft außerordentlich stark voneinander unterscheiden, und diese Bestandteile bringen im Elektroskope Wirkungen hervor, die man nicht einmal als angenähert proportional ihren Energien ansehen darf. Ebenso ist der Bestandteil des Primärstrahlenbündels, der in einem Metall den

Tabelle VI.

Stoff	Atomgewicht	Prozentuale Absorption in einer 0,0104 cm starken Aluminiumschicht[1])
Aluminium	27,1	35,5
Schwefel	32,06	39
Kalzium	40,1	69
Chrom	52,1	93,5
Eisen	55,9	89
Nickel	(61,4) 58,7	78
Kobalt	59,0	84
Kupfer	63,6	72
Zink	65,4	64
Arsen	75,0	43,5
Selen	79,1	39
Silber	107,9	20
Kadmium	112,4	21,5
Zinn	119,0	36,8
Antimon	120,2	68
Jod	127,0	50
Wolfram	184,0	56
Platin	194,8	50
Blei	206,9	40
Wismut	208,0	38,5

wirksamsten Bestandteil des Sekundärstrahlenbündels hervorruft, nicht derselbe, der in einem anderen Metall den wirksamsten Bestandteil wachruft; die Ionisierungen, welche in dem das Sekundärstrahlenbündel auffangenden Elektroskop erzeugt werden, rühren also nicht genau von demselben Primärstrahlenbündel her.

Die Absorption einer gegebenen Primärstrahlung durch verschiedene Elemente ist zwar keine periodische Funktion des Atomgewichts des absorbierenden Stoffes; der allgemeine Charakter der Kurve (Fig. 4), welche die Beziehung zwischen der prozentualen Ionisationsabnahme unter der Einwirkung des Sekundärstrahlenbündels bei Einschaltung eines 0,0104 cm dicken Aluminiumbleches in den Gang der Strahlen zum Elektroskop einerseits und dem Atomgewicht des diese Strahlung aussendenden Stoffes andererseits darstellt, ist indes darum nicht weniger

1) Gemessen durch die Ionisationsabnahme in einem Elektroskop. Das ist natürlich nicht in allen Fällen die prozentuale Absorption der Energie, da manche Strahlungen heterogen waren.

bezeichnend.[1]) Die Verringerung der Ionisation durch das Einschalten dieses Bleches ist als die „Absorption“ bezeichnet worden; das darf aber nicht so aufgefaßt werden, als bedeute sie die prozentuale Energieabnahme im Strahlenbündel beim Durchgang durch das Blech. — Man sieht, daß, soweit diese Versuche sich erstreckten, der Zusammenhang zwischen der Absorption und dem Atomgewicht für Elemente der ersten und eines Teiles der zweiten langen chemischen Periode durch Kurven dargestellt wird, welche einen Anstieg und Abfall der Absorption der Sekundärstrahlung zeigen, und daß der zweite Teil einer solchen Kurve im zweiten Teil der dritten langen Periode erhalten wird. Es sind dies die Perioden, welche Mc Clelland[2]) bei Versuchen über die Sekundärstrahlen erhalten hat, die von Stoffen ausgeben, welche von den β- und γ-Strahlen des Radiums getroffen werden. Seine Kurven weisen auch die zweite kurze Periode auf. Die Ergebnisse, welche ich bei meinen Versuchen an Stoffen mit niedrigerem Atomgewicht als 32 erhalten habe, sind nicht mit eingezeichnet worden, weil diese Versuche unter abweichenden Verhältnissen angestellt worden sind; die strahlende Gasschicht absorbierte nämlich nur einen sehr kleinen Bruchteil der einfallenden Primärstrahlung und entsprach somit dünnen Platten. Es fand sich, daß diese Stoffe Strahlen aussandten, die im Charakter wenig von der Primärstrahlung abwichen.

Man wird beachten, daß einige Stoffe eine Strahlung aussandten, deren ionisierende Wirkung durch ein absorbierendes Blech weniger vermindert wurde als die des direkten Primärstrahlenbündels; das heißt: in diesen Fällen waren die Sekundärstrahlen härter als die Primärstrahlen. Indessen wurden diese Strahlen durch den harten Teil des Primärstrahlenbündels erzeugt, so daß also in Wirklichkeit eine Umformung in Strahlen von größerer Absorbierbarkeit erfolgte. Das zeigte sich beim Einschalten von Aluminiumschirmen in den Gang des Primärstrahlenbündels vor seinem Auftreffen auf die strahlende Substanz: die Verringerung der sekundären Ionisation war dann nämlich beträchtlich kleiner, als wenn dieselben Schirme in den Gang des Sekundärstrahlenbündels eingeschaltet wurden. Der Grund hierfür wird klar, wenn wir das verschiedene Durchdringungsvermögen der Bestandteile im Primärstrahlenbündel berücksichtigen. [Spätere Versuche zeigten, daß Änderungen im Primärstrahlenbündel einen so gewaltigen Einfluß

1) Es hat sich gezeigt, daß diese Kurve denselben Charakter auch dann hatte, wenn andere absorbierende Stoffe benutzt wurden.

2) Trans. Roy. Irish Acad. 9, 9, 1901.

auf den Charakter der Strahlungen haben, die von den als inkonstant bezeichneten Stoffen ausgehen, daß möglicherweise die gegenseitige Stellung von Antimon und Jod umgekehrt werden muß.]

Relative Intensität der Sekundärstrahlung.

Eine Vergleichung der Ionisationen, welche im sekundären Elektroskop *M* (Fig. 3) hervorgebracht wurden, wenn die Primärstrahlen durch verschiedene leichte Gase hindurchgingen, zeigte, daß die Intensität der von einem bestimmten Volumen eines dieser Gase unter Atmosphärendruck ausgehenden Strahlung einfach der Dichte des Gases proportional war; das heißt: die Intensität der Strahlung, welche von einem solchen Gase ausgeht, wenn ein Primärstrahlenbündel von bestimmter Intensität durch das Gas hindurchgelassen wird, war proportional der Menge der vom Primärstrahlenbündel durchlaufenen Materie und unabhängig von der Natur des Gases. Die Sekundärstrahlung, welche pro Molekül ausgesandt wird, war somit proportional dem Molekulargewicht.

Ich hatte es für möglich gehalten, daß diese Sekundärstrahlen vielleicht auf dem Vorhandensein von Ionen im Gase beruhten, und daß diese Ionen die einzigen Strahlungsquellen wären. Deshalb habe ich in der folgenden Tabelle VII auch die relativen Ionisationen angegeben, welche J. J. Thomson in diesen Gasen experimentell gefunden hat.

Tabelle VII.

Gas	Relative Intensität der Sekundärstrahlung	Relative Dichte des Gases	Relative Ionisation des Gases nach J. J. Thomson
Luft	1	1	1
Wasserstoff . . .	0,17	0,07	0,33
Schwefelwasserstoff	1,075	1,18	6
Kohlensäure . . .	1,45	1,53	1,4
Schwefeldioxyd . .	2,11	2,19	6,4

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß eine Proportionalität zwischen der Intensität der Sekundärstrahlung und der Dichte des Gases besteht, während ein offensichtlicher Zusammenhang mit der Ionisation nicht besteht.

Es muß bemerkt werden, daß die beim Wasserstoff auftretende Unstimmigkeit sich durch die Gegenwart einer kleinen Menge Luft

oder einer anderen Verunreinigung in der Gaskammer erklären läßt. Da das Gas einfach durch Verdrängung des zuvor in der Kammer vorhanden gewesenen Gases eingeführt worden war, so war zweifellos eine kleine Spur von Verunreinigungen vorhanden. Auf Grund derselben Erwägung ließe sich auch für die anderen Gase die Übereinstimmung noch enger gestalten.

Die Ergebnisse sind durch einige sehr genaue Messungen von Crowther[1]) bestätigt worden. Crowther schloß jedoch, daß Wasserstoff und Helium Ausnahmen von diesem Intensitätsgesetz bilden, obschon sie weniger dicht sind, als die diesem Gesetze gehorchenden Gase. Ich führe auch die Ergebnisse seiner Versuche an leichten Gasen an:

Tabelle VIII.

Gas	Relative Intensität der Sekundärstrahlung	Relative Dichte des Gases
Luft	1,00	1,00
H_2	0,12	0,07
He	0,16	0,14
NH_3	0,66	0,59
N_2	0,97	0,97
O_2	1,12	1,11
N_2O	1,53	1,53
CO_2	1,54	1,53
SO_2	2,80	2,22
$CH_3CO_2CH_2$	2,72	2,57

Crowther fand ferner, daß die Absorption der Strahlung von all diesen Gasen dieselbe war. Ich habe gefunden, daß dasselbe Strahlungsintensitätsgesetz auch für feste Körper, die aus leichten Atomen zusammengesetzt sind, ebenso gilt wie für Gase. Bei den einschlägigen Versuchen brachte ich eine dünne Platte des betreffenden Stoffes in den Raum *GKIH* (Fig. 3), in der Weise, daß sie gegen die Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen und der in das Elektroskop *M* eindringenden Sekundärstrahlen gleiche Neigung hatte. Bei welchem Atomgewicht dieses Intensitätsgesetz aufhört, hängt vermutlich vom Charakter der Primärstrahlung ab, welche die sekundären Strahlen erzeugt, da die Ergebnisse für Schwefel offenbar schwanken. Man kann das Atomgewicht des Schwefels ungefähr als den Wendepunkt

1) Phil. Mag. (6) **14**, 667, 1907.

für Primärstrahlenbündel von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen betrachten, wie sie in den vorliegenden Versuchen verwendet wurden.

Die von Elementen mit höherem Atomgewicht als Schwefel ausgehenden Strahlungen weichen in der Absorbierbarkeit voneinander ab. Es ist daher nicht möglich, die Intensitäten der von diesen Elementen ausgehenden Strahlungen unmittelbar in der Weise zu vergleichen, daß man die von diesen Strahlungen erzeugten Ionisationen vergleicht. Die stärker absorbierbaren Strahlen rufen im Elektroskop stärkere Ionisation hervor als die durchdringungskräftigen gleicher Energie. Die Ionisation und die Absorbierbarkeit zusammen geben uns eine rohe Vorstellung von der Größenordnung der Energie der Sekundärstrahlung; indessen sind weitere Versuche erforderlich, um genaue Ergebnisse hierüber zu erhalten, wenn diese Strahlung sich wesentlich von der sie erzeugenden primären unterscheidet.

Wir können uns indessen eine Vorstellung von der Ionisation machen, welche die von verschiedenen Gruppen von Elementen ausgehenden Sekundärstrahlen hervorrufen.

Die Ionisation, welche die von einer bestimmten Masse *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* oder *Zn* ausgehenden Sekundärstrahlen hervorrufen, ist mehrere hundertmal so groß wie die durch die von einer gleichen Masse eines Stoffes von geringerem Atomgewicht ausgehenden Strahlen erzeugte, wenn in jedem Falle der betreffende Stoff demselben Bündel von Primärstrahlen gewöhnlicher Härte ausgesetzt ist. Arsen, Selen und Kalzium liefern etwas geringere Ionisation. Crowther gibt für Arsen 75 mal so viel an, wie für einen Stoff von geringem Atomgewicht. *Ag*, *Cd*, *Sn*, *Sb* und *J* liefern sämtlich Ionisationswerte, die sich mit dem Durchdringungsvermögen des Primärstrahlenbündels, wie es bei diesen Versuchen zur Anwendung kam, außerordentlich stark ändern. Wenn das Primärstrahlenbündel leicht absorbierbar ist, so ist die durch die von *Ag* und *Sn*, wenn nicht von allen zuletzt genannten Stoffen, ausgehenden Sekundärstrahlen erzeugte sekundäre Ionisation wiederum sehr klein — nicht mehr als fünf- bis sechsmal so groß wie die bei Stoffen von niedrigem Atomgewicht sich ergebende. Bei einem härteren Primärstrahlenbündel wächst indessen die Ionisation gewaltig, bis auf den vierzigfachen und fünfzigfachen Betrag der bei leichten Stoffen sich ergebenden, und vielleicht lassen sich mit einer noch härteren Primärstrahlung noch höhere Werte erreichen. Wenn jedoch die Sekundärstrahlung durch ein absorbierbares Primärstrahlenbündel erzeugt wird, so ist sie nur eine zerstreute Strahlung; wird sie aber von einem durchdringungskräftigen Primärstrahlenbündel er-

zeugt, so besteht sie hauptsächlich aus einer homogenen Röntgenstrahlung, die einen anderen Ursprung hat. Letztere ist von derselben Art wie die von den Elementen der Gruppe *Cr—Zn* ausgehende (vergl. den Abschnitt „Analyse der Sekundärstrahlen"). Die von *W*, *Pt*, *Pb* und *Bi* ausgehenden Strahlen sind hinsichtlich ihres Ionisierungsvermögens konstanter und mehr denen der Gruppe *Cr—Zn* ähnlich; sie sind von derselben Größenordnung, soweit sich das sagen läßt, solange nicht genauere Versuche vorliegen.

Vorläufige Theorie.

Die auf die Ergebnisse dieser Versuche sich gründenden Schlußfolgerungen waren:

daß die von leichten Atomen unter der Einwirkung der Röntgenstrahlen ausgesandten Sekundärstrahlen zerstreute Primärstrahlen seien;

daß die Anzahl der zerstreuenden Teilchen proportional der Masse des zerstreuenden Stoffes sei; d. h. daß ihre Anzahl im Atom proportional dem Atomgewicht sei.

Auf Grund dieser Schlußfolgerungen wurde angenommen, daß die konstituierenden Elektronen die zerstreuenden Elemente seien.

Da die von leichten Atomen ausgehenden Sekundärstrahlen und die sie erzeugenden Primärstrahlen vom gleichen Charakter waren, so war es ein leichtes, ihre Intensitäten zu vergleichen; diese waren nämlich proportional den Ionisationen, die sie in gleichen von ihnen durchlaufenen Volumina Luft hervorbrachten. Um indessen die Gesamtenergie der Sekundärstrahlung im Vergleich mit der der Primärstrahlung zu finden, mußte man notwendig etwas über die Verteilung der Sekundärstrahlung wissen. Es wäre jedoch ein mühsames Unternehmen gewesen, die Verteilung der von einem dieser Stoffe ausgehenden Sekundärstrahlung experimentell genau zu bestimmen. Die Theorie der Sekundärstrahlen lieferte dieses Ergebnis, und neuere Versuche haben die Richtigkeit der bei dieser Berechnung gemachten Annahmen erwiesen.

Ehe wir indessen weiter gehen, wird es das einleuchtendste sein, etwas über die Theorie der Sekundärstrahlen mitzuteilen, da viele der Versuche durch diese Theorie angeregt worden sind. Die folgende Erklärung, die sich auf die elektromagnetische Impulstheorie der Röntgenstrahlen gründet, wurde kurz nach der Veröffentlichung meiner obigen Schlußfolgerungen von J. J. Thomson gegeben.

Wenn ein Röntgenstrahlenbündel durch ein Medium hindurchgeht, welches Elektronen enthält, so steht jedes Elektron, während ein

Röntgenimpuls (ein Impuls, in welchem transversale elektrische und magnetische Kräfte wirken) über es hinweggeht, unter dem Einfluß der elektrischen Kraft dieses Impulses und erhält infolgedessen eine Beschleunigung in der Richtung (oder, da es negativ geladen ist, in der entgegengesetzten Richtung) der elektrischen Verschiebung. Da jede Beschleunigung einer elektrischen Ladung eine elektromagnetische Strahlung zur Folge hat, so ist jedes Elektron eine frische Strahlungsquelle. Diese Strahlung der Elektronen im Medium während des Durchganges der Primärstrahlung bildet die Sekundärstrahlung. Aus der Tatsache der gleichen Absorbierbarkeit des sekundären und des primären Strahlenbündels schließen wir, daß sie aus Impulsen gleicher Dichte bestehen, daß folglich die Zeit, während der ein Elektron ausstrahlt gleich der Zeit ist, während welcher der primäre Impuls über das Elektron hinweggeht. Das würde der Fall sein, wenn sich jedes Elektron annähernd unabhängig von allen übrigen etwa in seiner Nähe vorhandenen Elektronen bewegen würde.[1]) Wenn nun eine Ladung e eine Beschleunigung f erfährt, so ist sie der Ausgangspunkt eines elektromagnetischen Impulses, der mit Lichtgeschwindigkeit verläuft. Die Intensität der elektrischen Kraft in diesem Impulse in der Entfernung r von seinem Ausgangspunkte in einer Richtung, die mit der Richtung der Beschleunigung der Ladung den Winkel Θ bildet, ist:

$$\frac{\mu f e \sin\Theta}{r}.$$

Die Richtung der elektrischen Intensität in einem Punkte des Impulses steht senkrecht auf der Verbindungslinie dieses Punktes mit dem Ausgangspunkt des Impulses und liegt in der Ebene, die durch die Richtung der Beschleunigung des Elektrons und den Punkt geht.

Die Strahlung ist also am stärksten in der Richtung senkrecht zur Richtung der Beschleunigung des Elektrons, und sie verschwindet in der Richtung dieser Beschleunigung. Wenden wir dies auf die Betrachtung der zerstreuten Sekundärstrahlen an, so sehen wir, daß wenn ein Impuls über eine Anzahl Elektronen hinweggeht, diese in der Richtung der elektrischen Intensität in diesem Impulse eine Beschleunigung erfahren, also in einer Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Impulses. Wenn eine Folge solcher primären Impulse, aus denen sich das Primärstrahlenbündel zusammensetzt, durch das Medium hindurchgeht, so erfolgen die Beschleunigungen der Elektronen alle in Ebenen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des

1) J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases.

Primärstrahlenbündels, wenn die durch die Verschiebung der Elektronen in dem Atom wachgerufenen Kräfte klein sind. Folglich wird in einem Sekundärstrahlenbündel, dessen Fortpflanzungsrichtung auf der Primärstrahlung senkrecht steht, keine Komponente der elektrischen Kraft parallel zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung vorhanden sein (denn die elektrische Kraft liegt in der Ebene, welche die Richtung der Beschleunigung der Elektronen enthält); das heißt: das Sekundärstrahlenbündel wird nach dieser Theorie eben polarisiert sein, und zwar wird die Richtung der elektrischen Intensität parallel zur Wellenfront im Primärstrahlenbündel sein.

Wenn weiter ein solches geradlinig polarisiertes Sekundärstrahlenbündel zur Erregung von Tertiärstrahlung benutzt werden wird, so muß diese Tertiärstrahlung ebenfalls eine Maximalintensität in einer Richtung senkrecht zu der der elektrischen Verschiebung im Sekundärstrahlenbündel haben und eine Intensität gleich Null in der Richtung der elektrischen Verschiebung in diesem Sekundärstrahlenbündel.

Um diese Theorie zu prüfen, mußte natürlich als Sekundärstrahlenquelle ein Stoff gewählt werden, der eine Strahlung von beträchtlicher Intensität aussendet, die sich aber in ihrem Charakter nur sehr wenig von der sie erzeugenden Primärstrahlung unterscheidet. Es war gezeigt worden, daß die Intensität der von solchen Stoffen ausgehenden Strahlung einfach proportional der Menge Materie ist, welche seitens der Primärstrahlung von gegebener Intensität durchlaufen wird. Ein Stoff, welcher dem Primärstrahlenbündel gestattet, die größte Masse zu durchlaufen, war daher für den Versuch am geeignetsten, also ein Stoff, der die Strahlung möglichst wenig absorbiert. Nun nimmt die Absorption in der Masseneinheit mit dem Atomgewicht des absorbierenden Körpers ab [1]; es ist daher die Energiemenge des Primärstrahlenbündels, welche in Sekundärstrahlungsenergie umgewandelt wird, um so größer, je geringer das Atomgewicht des Stoffes ist. Vorversuche ergaben, daß es bei Verwendung von Kohle als strahlendem Körper möglich war, ein Bündel sekundärer Röntgenstrahlen von großer Intensität zu erhalten, das imstande war, eine Tertiärstrahlung zu erregen, welche ihrerseits eine ganz merkliche Ionisation in der Luft hervorzubringen vermochte.

Polarisation des sekundären Röntgenstrahlenbündels. [2]

Die folgenden Versuche wurden nunmehr unternommen, um womöglich eine nahezu vollständige Polarisation in einem Röntgen-

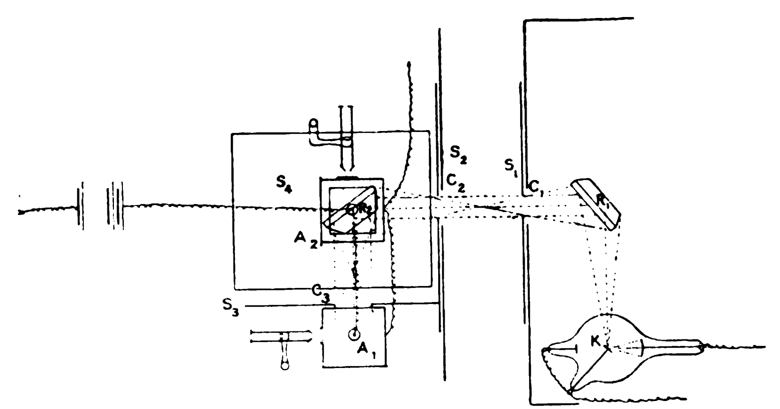
1) Benoist, Journ. de Phys. (3) **10**, 653, 901.

2) Barkla, Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 247, 1906.

strahlenbündel zu erzeugen und zu erweisen, und um dadurch die Theorie der Erzeugung sekundärer Röntgenstrahlen in einem Stoffe von niedrigem Atomgewicht weiter zu bestätigen.

Ein Kohleblock wurde in der Nähe einer erregten Röntgenröhre so angeordnet, daß er einem Primärstrahlenbündel von beträchtlicher Intensität ausgesetzt war. Ein Bündel der entstehenden Sekundärstrahlung, die in einer Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der auf die Kohle fallenden Primärstrahlung verlief, wurde untersucht.

In den Gang dieses Sekundärstrahlenbündels wurde ein zweiter Kohleblock gebracht, und die Intensitäten der nach zwei zueinander und zur Fortpflanzungsrichtung des Sekundärstrahlenbündels senkrechten Richtungen fortschreitenden Tertiärstrahlungen wurden mittels in ihren Gang gebrachter Elektroskope beobachtet. Die Röntgenröhre wurde um



Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. Die Figur zeigt die Röntgenröhre in der Stellung, bei welcher sie den größten Ausschlag im Elektroskop A_1 und den kleinsten im Elektroskop A_2, oberhalb der Strahlungsquelle R_2, gibt.

Fig. 5.

die Achse des **Sekundär**strahlenbündels gedreht, während die ganze übrige Versuchsanordnung fest stehen blieb, und die Intensitäten der Tertiärstrahlung bei verschiedenen Stellungen der Röntgenröhre wurden beobachtet. Es fand sich, daß die Intensität der Tertiärstrahlung einen Höchstwert erreichte, wenn die Fortpflanzungsrichtungen der primären und der tertiären Strahlung parallel waren, und daß sie einen Mindestwert annahm, wenn diese beiden Fortpflanzungsrichtungen senkrecht aufeinander standen. Das ist ein Zeichen dafür, daß die von Kohle

in einer Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Primärstrahlung ausgehende Sekundärstrahlung polarisiert ist.

Fig. 5 zeigt einen Schnitt durch die Versuchsanordnung in der einen Stellung. Die Primärstrahlen gehen von der Antikathode K der Röntgenröhre zum ersten strahlenden Kohlekörper R_1. Der Teil des Sekundärstrahlenbündels, der bei dem Versuch verwendet wurde, war der, welcher von R_1 zu dem zweiten strahlenden Kohlekörper R_2 verläuft. $R_1 R_2$ ist hier senkrecht zu KR_1. Die Elektroskope A_1 und A_2 maßen die Intensität der Tertiärstrahlung in einer horizontalen bezw. einer vertikalen Richtung; dabei sind $R_2 A_1$ und $R_2 A_2$ beide senkrecht zu $R_1 R_2$ und stehen außerdem aufeinander senkrecht.

Nach Anbringung der Korrektionen für die normale Ionisation, den Einfluß sehr durchdringungsfähiger durch die Schirme gehender Strahlen usw., waren die wirklichen Ablesungen die in Tabelle IX mitgeteilten.

Tabelle IX.

Richtung des Primärstrahlenbündels	Ausschlag des Elektroskops A_1, welches das horizontale Tertiärstrahlenbündel auffängt	Ausschlag des Elektroskops A_2, welches das vertikale Tertiärstrahlenbündel auffängt
horizontal	6,3	1,9
vertikal	1,95	5,85

Die horizontale Intensität änderte sich also von 6,3 auf 1,95, während sich die vertikale Intensität von 1,9 auf 5,85 änderte.

Die Ergebnisse stehen in auffallendem Widerspruch mit denen, welche bei Versuchen erhalten wurden, in denen die sekundäre Strahlenquelle R_2 aus Eisen bestand. Um dies zu zeigen, gebe ich in nachstehender Tabelle X die Ablesungen wieder, welche ich erhielt, einmal, wenn R_1 und R_2 beide aus Kohle bestanden, dann, wenn R_1 aus Kohle und R_2 aus Eisen war.

Im ersteren Falle wurde die von dem strahlenden Körper R_1 in der Richtung $R_1 R_2$ ausgehende Sekundärstrahlung, wenn die Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels horizontal war, seitens der Vertikalkomponente der elektrischen Verschiebung im Primärstrahlenbündel wachgerufen. Folglich war die Richtung der elektrischen Verschiebung im Sekundärstrahlenbündel vertikal, und die Intensität

Tabelle X.

Versuchsbedingungen	Richtung des Primärstrahlenbündels	Versuchsdauer in Minuten	Ausschlag des Elektroskops A_1, welches das horizontale Tertiärstrahlenbündel auffängt	Ausschlag des Elektroskops A_2, welches das vertikale Tertiärstrahlenbündel auffängt
R_1 und R_2 aus Kohle	horizontal	15	8,2	3,4
R_1 und R_2 aus Kohle	vertikal	15	3,7	7,8
R_1 aus Kohle, R_2 aus Eisen	vertikal	15	8,1	7,9
R_1 aus Kohle, R_2 aus Eisen	horizontal	15	8,1	8,1

der Tertiärstrahlung hatte daher in einer Horizontalrichtung ihren Höchstwert und in einer Vertikalrichtung den Wert Null.[1])

Da die untersuchten Strahlenbündel einen beträchtlichen Querschnitt hatten, so konnte die hier zur Untersuchung gelangende Sekundärstrahlung nicht völlig polarisiert sein, denn in jedem Punkt waren Strahlungen übereinandergelagert, die in verschiedenen Richtungen von Elektronen in allen Teilen des strahlenden Körpers R_1 ausgingen. Auch würde eine vollständige Polarisation der Sekundärstrahlung, wenn eine solche vorhanden gewesen wäre, sich nicht durch die Untersuchung von Tertiärstrahlenbündeln mit endlichem Querschnitt haben nachweisen lassen. Die Ionisation in dem Elektroskop, welches das vertikale Strahlenbündel auffängt, verschwand daher nicht, sondern erreichte nur einen Mindestwert.

Dieselbe Überlegung gilt für den Fall, in welchem die Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels vertikal war, wenn man die Wörter „vertikal" und „horizontal" miteinander vertauscht. Es hat sich gezeigt, daß die Intensitätsänderung der Tertiärstrahlung in diesen Versuchen annähernd durch das Verhältnis 1 : 3 ausgedrückt wird. Beispielsweise änderte sich das Verhältnis der Ionisierungsbeträge in den beiden Elektroskopen von 6,3 : 1,9 auf 1,95 : 5,85. Be-

1) Diese Überlegung stützt sich auf die Annahme, daß in dem Atom vollkommene Bewegungsfreiheit der Elektronen herrscht. Selbst in leichten Atomen müssen interelektronische Kräfte mitspielen, folglich kann die Polarisation keine absolut vollständige sein.

rücksichtigt man die schräge Richtung der Sekundärstrahlen wie der Tertiärstrahlen in den untersuchten Bündeln, so ist dieses Ergebnis von der Ordnung, wie man es erwarten dürfte, wenn schmale Strahlungsbüschel nahezu vollständige Polarisation in der Sekundärstrahlung hervorbrächten.

Das Fehlen eines Anzeichens von Polarisation bei Verwendung von Eisen als zweiten Strahlers steht vollkommen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aller sonstigen Versuche über die Sekundärstrahlen von Eisen und der Elementengruppe, in welcher es steht (s. weiter unten). Diese Strahlung unterscheidet sich nämlich hinsichtlich ihrer Eigenschaften und der Methode ihrer Erzeugung von der von Kohle und anderen Stoffen der zerstreuenden Gruppe ausgehenden Strahlung. Dieses Fehlen ist gleichzeitig die stärkste Bestätigung für die Deutung der mit Kohle erhaltenen Ergebnisse. Ein Nachweis für die Polarisation des von Kohle ausgehenden Sekundärstrahlenbündels ist von Haga[1]) geliefert worden. Haga stellte einen Zylinder aus Kohle mit seiner Achse in der Fortpflanzungsrichtung des Sekundärstrahlenbündels in den Gang dieses Bündels und beobachtete das Intensitätsverhältnis der Tertiärstrahlung an deren Einwirkung auf einen symmetrisch rings um den Zylinder angeordneten photographischen Film. Er fand die größte photographische Wirkung in der Richtung parallel zu den Primärstrahlen und die kleinste in der Richtung senkrecht dazu. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen und der Theorie, die ich im vorstehenden mitgeteilt habe.

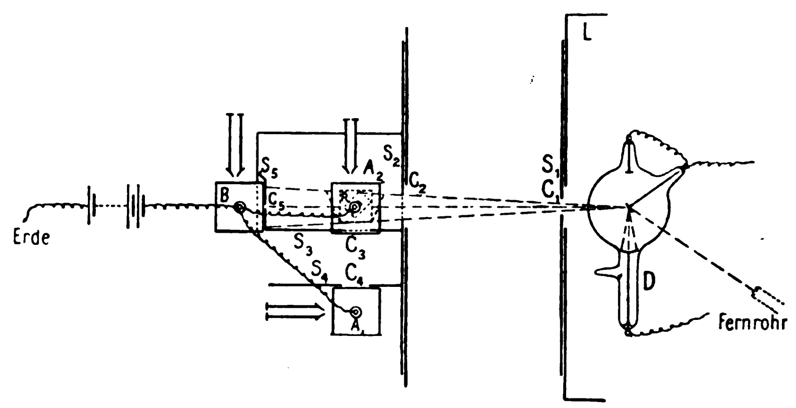
Polarisation in einem primären Röntgenstrahlenbündel.[2])

Eine Betrachtung der Erzeugungsart der Röntgenstrahlen läßt in einem Strahlenbündel, das von der Antikathode einer Röntgenröhre in einer Richtung senkrecht zur Achse des Kathodenstrahlenbündels ausgeht, eine teilweise Polarisation erwarten. Die Elektronen werden nämlich von der Kathode aus in angenähert parallelen geraden Linien nach der Antikathode hin geschleudert, und es herrscht daher vermutlich an der Antikathode eine größere Beschleunigung längs der Fortpflanzungslinie der Kathodenstrahlen als in einer hierzu senkrechten Richtung, selbst noch nach einer großen Anzahl von Zusammenstößen zwischen Elektronen. Infolgedessen darf man vernunftgemäß erwarten, daß in einem Röntgenstrahlenbündel, das in einer Richtung senkrecht zu der

1) Ann. d. Phys. (4) **23**, 439, 1907.
2) Barkla, Phil. Trans. (A) **204**, 467—479, 1905.

des Kathodenstromes fortschreitet, eine größere elektrische Intensität parallel zur Strömung herrscht als in einer Richtung senkrecht dazu.

Ein solches Strahlenbündel wurde als Primärstrahlung benutzt, und es wurde die Intensität der Sekundärstrahlung untersucht, welche in Richtungen senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels von verschiedenen strahlenden Körpern ausging, die nacheinander in den Gang des Primärstrahlenbündels gebracht wurden. Die Untersuchung geschah mit Hilfe von Elektroskopen und bezweckte die Prüfung dieser Polarität. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 6 dargestellt.



Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. Die Figur zeigt die Röntgenröhre in der Stellung, bei welcher sie den größten Ausschlag im Elektroskop A_2 und den kleinsten im Elektroskop A_1 gibt.

Fig. 6.

Das Elektroskop A_1 zeigte die Intensität der Sekundärstrahlung an, die in horizontaler Richtung RA_1 von einem in den Gang eines horizontalen Primärstrahlenbündels gebrachten strahlenden Körper R ausging. Das Elektroskop A_2 gab die Intensität der Sekundärstrahlung an, die von R in vertikaler Richtung ausging. Das Elektroskop B fing ein schmales Primärstrahlenbüschel auf und wurde somit als Eichinstrument für die Intensität der Primärstrahlung benutzt.

Statt die Elektroskope rings um das Primärstrahlenbündel zu führen und sie in verschiedene Stellungen zu bringen, ließ ich sie in fester Lage und drehte statt dessen die Röntgenröhre um die Achse des Primärstrahlenbündels, hielt dabei aber den Mittelpunkt der Antikathode immer an seiner Stelle fest.

Bei der Drehung der Röntgenröhre trat natürlich keine Änderung

der Intensität der auf den strahlenden Kohlekörper R fallenden Primärstrahlung ein. Dagegen fand eine beträchtliche Änderung in der Intensität der Sekundärstrahlung, sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung statt; dabei erreichte die eine einen Höchstwert, wenn die andere einen Mindestwert erreichte. Wenn die Röhre um einen rechten Winkel gedreht wurde, so zeigte das Elektroskop, welches vorher eine Höchstintensität angegeben hatte, nunmehr einen Mindestwert an, und umgekehrt. Die Stellung der Röhre, bei welcher das vertikale Sekundärstrahlenbündel eine Höchstintensität und das horizontale Sekundärstrahlenbündel eine Mindestintensität erreichte, war die, in der der Kathodenstrom horizontal verlief (siehe Fig. 6); Höchstwert und Mindestwert wurden vertauscht, wenn der Kathodenstrom vertikal verlief. Wurde die Röntgenröhre abermals um einen rechten Winkel gedreht, so daß der Kathodenstrom wiederum horizontal verlief, aber in entgegengesetzter Richtung wie bei der anderen Horizontalstellung, so wurden Höchstwert und Mindestwert wie früher erreicht.

Dies sind die Ergebnisse, die ich auf Grund einer Betrachtung der Theorie der Röntgenstrahlenerzeugung erwartet hatte, denn die Höchstintensität der Sekundärstrahlung war immer senkrecht zum Kathodenstrom und somit, nach der gegebenen Theorie, senkrecht zur Richtung der im Primärstrahlenbündel vorherrschenden elektrischen Intensität. Bei Verwendung strahlender Körper von demselben Material, aber von verschiedener Masse, sah ich, daß zwar die absolute Intensität der Sekundärstrahlung beträchtlich geändert wurde, daß dagegen die relativen Änderungen, welche durch die Drehung der Röntgenröhre hervorgerufen werden, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nicht beeinflußt wurden.

Wenn als strahlende Körper verschiedene Stoffe benutzt wurden, welche eine Sekundärstrahlung aussandten, die sich hinsichtlich ihrer Absorbierbarkeit von der Primärstrahlung wenig unterschied, so zeigte sich die Änderung annähernd in demselben Maße.

Wenn alle festen strahlenden Körper entfernt wurden, und nur die von der Luft herrührende Sekundärstrahlung auf die Elektroskope wirken konnte, so wurden relative Änderungen von derselben Größenordnung beobachtet.

Es war somit der bündige Beweis dafür erbracht, daß die Gesamtintensität der Sekundärstrahlung in einer gegebenen Richtung von der Lage einer durch die Achse des Primärstrahlenbündels gehenden und in diesem festliegenden Ebene abhängt.

Daß die Änderung nicht auf einem etwaigen Mangel an Gleich-

förmigkeit der Verteilung des Primärstrahlenbündels beruhte, ergab sich, wenn Bleche aus Eisen, Kupfer, Blei und anderen schweren Metallen als strahlende Körper verwendet wurden. Gestalt und Größe dieser Bleche waren genau die gleichen wie bei den strahlenden Körpern aus Papier und aus Aluminium; dennoch war keine Intensitätsänderung nachweisbar, wenn sie verwendet wurden.

Weiter wurde durch direkte Versuche erwiesen, daß ein solcher Mangel an Gleichförmigkeit in der Intensität des Primärstrahlenbündels nicht vorhanden war.

In nachstehender Tabelle XI teile ich einige der Versuchsergebnisse mit.

Wiederum finden wir, daß die Stoffe, welche eine Sekundärstrahlung von derselben Absorbierbarkeit wie die Primärstrahlung aussandten, Zeichen einer Polarität im Primärstrahlenbündel aufwiesen, während jene schwereren Metalle, welche eine Strahlung aussandten, die sich beträchtlich von der sie hervorrufenden Primärstrahlung unterschied, und welche die Primärstrahlung nicht einfach zerstreuten, keine Anzeichen einer Polarität aufwiesen. Beides war zu erwarten: das erstere Ergebnis aus den angegebenen Gründen, das letztere, weil die Versuche über Absorption gezeigt hatten, daß im allgemeinen die von schweren Atomen ausgehenden Sekundärstrahlen nicht von Elektronen erzeugt wurden, deren Störungen durch die primären Impulse beherrscht werden.

Es ergab sich auch, daß alle die Stoffe, welche Strahlen von demselben Durchdringungsvermögen wie die Primärstrahlen aussandten — wie Kohle, Luft, Papier, Aluminium und Schwefel — angenähert im gleichen Maße eine Polarisation anzeigten. Wenn ein Stoff, den man als zwischen diesen beiden Klassen stehend ansehen kann, Kalzium, als Strahlungsquelle benutzt wurde, so zeigte sich die Polarität ungefähr halb so groß wie bei den Stoffen, die man als „vollkommen zerstreuende" bezeichnen kann.

Die Verbindungen Ammoniumkarbonat, Kalk, Kalziumkarbonat und Kupfersulfat wurden in derselben Weise untersucht. Ammoniumkarbonat sandte eine Strahlung aus, die hinsichtlich ihrer Intensität nach den Hauptrichtungen ungefähr um denselben Betrag wechselte, wie die, welche die Elemente mit niedrigem Atomgewicht liefern. Kalk und Kalziumkarbonat sandten Strahlungen aus, die eine kleine Änderung aufwiesen, während bei der von Kupfersulfat ausgehenden Strahlung ein Zeichen von Polarisation nicht zu entdecken war.

Diese Ergebnisse sind wieder derart, wie man sie an Gemischen

Tabelle XI.

Sekundärstrahlenquelle	Richtung des Kathodenstromes	Ausschlag des primären Elektroskops	Ausschlag des Elektroskops A_2, welches das vertikale Sekundärstrahlenbündel auffängt	Ausschlag des Elektroskops A_1, welches das horizontale Sekundärstrahlenbündel auffängt
Karton	horizontal	33	18,6	12,05
	vertikal	33	16.85	13,6
Aluminium	horizontal	41,2	18,8	12,5
	vertikal	41,2	17	13,6
	horizontal	41,2	18,9	12,7
Luft	horizontal	—	22,5	8,7
	vertikal	—	22,6	11
	vertikal	—	22,6	11,3
	horizontal	—	22,4	8,1
Kupfer	horizontal	9,1	18,1	16,2
	vertikal	8,8	17,8	15,9
Zinn (mit einem 0,04 cm dicken Aluminiumblech vor den sekundären Elektroskopen)	horizontal	29,8	18,95	14,5
	vertikal	29,95	18,8	14,5
Eisen (mit einem 0,01 cm dicken Aluminiumblech vor den sekundären Elektroskopen)	vertikal	—	20,9	13
	horizontal	—	20,9	12,6
	horizontal	—	20,9	12,3
	vertikal	—	20,9	12,45

aus den von den verschiedenen Bestandteilen ausgehenden Strahlen finden würde. Sämtliche Elemente des Ammoniumkarbonats gehören der zerstreuenden Klasse an, und daher wird die volle Änderung hervorgebracht. In den von Kalziumoxyd und von Kalziumkarbonat ausgehenden Strahlungen erzeugen die von Kalzium herrührenden Strahlen den größten Teil der Ionisation, zum Teil wegen ihrer größeren Absorbierbarkeit, und daher wurde etwas mehr als die Hälfte der vollen Änderung gefunden, da die von Kalzium selbst ausgehenden Strahlen nur etwa die halbe Änderung aufweisen, wie die von leichteren Ele-

menten herstammenden. In der vom Kupfersulfat ausgehenden Strahlung überwogen die vom Kupfer stammenden Strahlen mit ihrer großen Absorbierbarkeit und großen Intensität über die vom Schwefel und vom Sauerstoff herrührenden, und so war keine Spur einer Intensitätsänderung nach verschiedenen Richtungen zu entdecken.

Diese Versuche stützen die Schlüsse, nach welchen die Strahlung einfach eine dem Atom zukommende Erscheinung ist. [Vergl. hierzu den Abschnitt über Dichte, Molekulargewicht und Atomgewicht.]

Ich habe indessen gefunden, daß der Betrag der Polarisation, den die zerstreuende Klasse zeigte, mit der Härte der Röntgenröhre schwankte. Die stärksten Polarisationswirkungen — Änderungen von ungefähr 20 v. H. — wurden erhalten, wenn die Primärstrahlen sehr leicht absorbierbar waren. In dem Maße wie die Verdünnung in der Röntgenröhre zunahm, nahm die Änderung der Intensität der Sekundärstrahlung nach den beiden Richtungen ab, bis sie sich bei gewissen zur Verwendung gelangten Strahlenbündeln nur noch auf 6 bis 7 v. H. belief.

Diese Abnahme in der Änderung beruhte entweder darauf, daß das harte Primärstrahlenbündel tatsächlich weniger stark polarisiert war, oder darauf, daß die Sekundärstrahlen keine vollkommen zerstreuten Strahlen waren und daher nicht in demselben Maße die Polarität aufwiesen. Versuche über die „Verteilung der Sekundärstrahlung" haben jedoch gezeigt, daß die Strahlung noch eine zerstreute war und somit die tatsächlich im Primärstrahlenbündel bestehende Polarität aufzuweisen vermochte, ein Zeichen dafür, daß das Primärstrahlenbündel weniger stark polarisiert wird, wenn die Röntgenröhre „härter" wird.[1])

Bei früheren Versuchen, bei denen ein Bündel Röntgenstrahlen von mäßigem Durchdringungsvermögen auf eine Zinnplatte fiel, unterschied sich allerdings die Sekundärstrahlung nach den beiden Hauptrichtungen hinsichtlich ihrer Intensität nicht merklich; als jedoch ein stärker absorbierbares Primärstrahlenbündel zur Verwendung gelangte, traten Zeichen von Polarität auf, und bei Anwendung der am stärksten absorbierbaren Primärstrahlung fand ich, daß die Intensitätsänderung der Sekundärstrahlen nach den beiden Hauptrichtungen ungefähr halb so groß war wie die, welche sich an der Strahlung zeigt, die von einem Stoffe der zerstreuenden Gruppe (H bis S) ausgeht. Ich habe ferner gefunden, daß bei Verwendung dieser sehr weichen Primär-

---

1) Wegen einer möglichen Erklärung vergl. die Arbeit von Barkla and Sadler „Homogenous Secondary Röntgen Radiations". Phys. Soc. London, 12. Juni 1908.

strahlung die Intensität der von Silber kommenden Sekundärstrahlung in demselben Betrage schwankte wie die der von einem Stoffe der zerstreuenden Gruppe herrührenden Sekundärstrahlung. Das ist ein Zeichen dafür, daß bei sehr weichen Strahlen sogar Silber zur Aussendung einer annähernd vollkommen zerstreuten Strahlung veranlaßt werden kann.

In dem Maße, wie das Primärstrahlenbündel an Durchdringungskraft zunahm, stieg die Intensität der von Silber ausgehenden Sekundärstrahlung rasch an, und gleichzeitig verschwand der Intensitätsunterschied des Sekundärstrahlenbündels nach den beiden Hauptrichtungen in bezug auf die Polarisationsebene der Primärstrahlung. Dieses Verschwinden erfolgte ebenfalls in dem Maße, wie es zu erklären sein würde, wenn eine Strahlung, welche keine Intensitätsänderung nach verschiedenen Richtungen aufweist, sich über eine andere überlagern würde, welche die volle Änderung zeigt. Ob die zerstreute Strahlung, welche die volle Intensitätsänderung nach verschiedenen Richtungen aufweist, in demselben Verhältnis zur Primärstrahlung bleibt, wenn die Primärstrahlung viel durchdringungskräftiger wird, ist ein Gegenstand für weitere Forschungen.

Es erscheint wahrscheinlich, daß ähnliche Änderungen an der von anderen Elementen ausgehenden Strahlung sich werden beobachten lassen, wenn man eine Primärstrahlung von ungefähr demselben Durchdringungsvermögen wie die für das betreffende zur Untersuchung stehende Element charakteristische homogene Strahlung verwendet. Es ist somit möglich, daß wir den vollen Polarisationseffekt in den von irgendeinem Stoffe ausgehenden Sekundärstrahlen finden werden, wenn eine Primärstrahlung zur Verwendung gelangt, die leichter absorbierbar ist als die für diesen Stoff charakteristische homogene Strahlung, und die daher nicht imstande ist, diese homogene Strahlung zu erregen; in solchem Falle wird nämlich nur die zerstreute Strahlung ausgesandt werden.

Verteilung der Sekundärstrahlung.[1])

Nach der mitgeteilten Zerstreuungstheorie erfährt ein Elektron in einem leichten Atom, wenn ein primärer Impuls über es hinweggeht, eine Beschleunigung nach einer Richtung entgegengesetzt der Richtung der elektrischen Intensität in dem Impulse. Während des Durchgangs eines unpolarisierten Primärstrahlenbündels sind diese Beschleunigungen ihrer Richtung nach in der senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des

---

1) Barkla, Phil. Mag. (6) 15, 218, 1908.

Strahlenbündels durch das Elektron gelegten Ebene gleichmäßig verteilt. Wird nun die elektrische Intensität in einem Punkte P in einem der entstehenden sekundären Impulse gegeben durch

$$\frac{\mu e f \sin\Theta}{r},$$

so wird, wenn P auf der Fortpflanzungslinie des Primärstrahlenbündels über das Elektron hin liegt,

$$\Theta = \frac{\pi}{2}$$

und die Intensität:

$$= \frac{\mu e f}{r}.$$

Wenn P in der Ebene liegt, welche senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen durch das Elektron geht, so ändert sich Θ für die verschiedenen Primärpulse von 0 bis π. Die Strahlungsintensitäten in diesen beiden Richtungen sind proportional

$$\sum \frac{e^2 f^2}{r^2} \text{ bezw. } \sum \frac{e^2 f^2 \sin^2\Theta}{r^2}.$$

Wenn das Primärstrahlenbündel unpolarisiert ist, so ist der Mittelwert von $\sin^2\Theta$ gleich $^1/_2$; in diesem Falle ist folglich die Intensität der Sekundärstrahlung in der Fortpflanzungsrichtung der Primär-

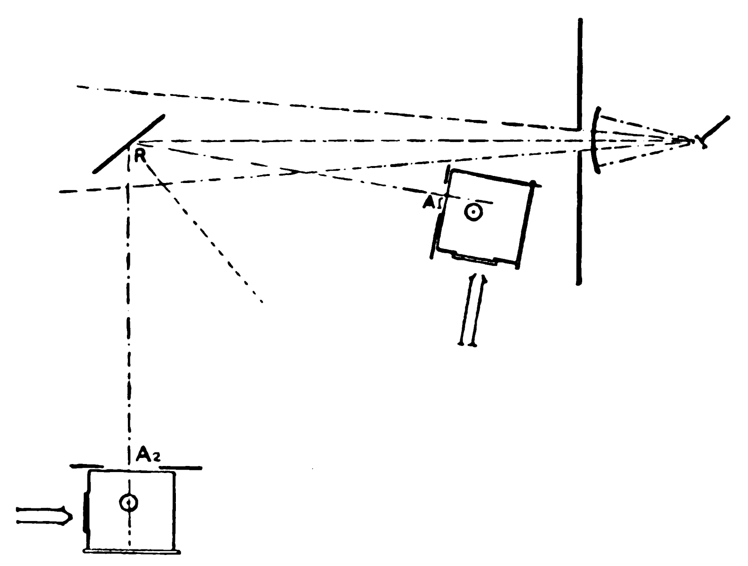


Fig. 7.

strahlung doppelt so groß wie in einer Richtung senkrecht zu dieser.

Um dies zu prüfen, wurde die in Fig. 7 schematisch wiedergegebene einfache Versuchsanordnung getroffen. Ein schmales Röntgenstrahlenbündel kam durch eine kleine kreisrunde Öffnung von 0,85 cm Halbmesser aus einem Bleikasten hervor. In einem Abstande von 38 cm von dieser Öffnung war in den Gang dieses Bündels ein Stück Kohle R von quadratischem Querschnitt (8×8 cm) in einer vertikalen Ebene so aufgestellt, daß seine Vorderfläche gleichmäßig gegen die Verbindungslinien ihres Mittelpunktes mit den Mittelpunkten zweier gleichweit entfernter rechteckiger Öffnungen A_1 und A_2 in zwei Bleischirmen geneigt war. Diese beiden Öffnungen waren $3{,}2 \times 5$ cm und 5×5 cm groß und waren in 27 cm Abstand symmetrisch zu der Kohle aufgestellt. Hinter diesen Öffnungen befanden sich dann die Elektroskope.

Bei dieser Anordnung mußte die von jedem Atom ausgehende Strahlung vor dem Eintritt in eins der Elektroskope angenähert dieselbe Entfernung in Kohle und in Luft zurücklegen wie vor dem Eintritt in das andere Elektroskop. Die Intensitäten der in die Elektroskope eintretenden Sekundärstrahlenbündel waren dann proportional den Intensitäten der von den Atomen nach den beiden Richtungen RA_1 und RA_2 ausgehenden Strahlungen. Eine dieser Richtungen, RA_1, bildete mit der Achse des Primärstrahlenbündels nur einen kleinen Winkel, während die andere Richtung, RA_2, auf dieser Achse senkrecht stand.

Ich brachte zunächst ein Kupferblech an die Stelle R. Wenn ich dann ein Elektroskop abwechselnd in die beiden Stellungen A_1 und A_2 brachte, so fand sich, daß kein merklicher Unterschied zwischen den Intensitäten der Sekundärstrahlen bestand, die vom Kupfer nach den beiden Richtungen ausging.

Das stand nach den Ergebnissen früherer Versuche mit Kupfer zu erwarten. Damals hatte ich nämlich gefunden, daß, wenn ein polarisiertes Primärstrahlenbündel auf Kupfer fiel, die Intensitäten nach den beiden senkrecht darauf stehenden Hauptrichtungen gleich waren, ein Zeichen dafür, daß die Kupferstrahlung nach allen Richtungen hin gleich intensiv war, wie auch immer die Polarisationsebene liegen mochte, und vermutlich, wie immer die Einfallsrichtung des erregenden Primärstrahlenbündels verlaufen mochte. Der Charakter der von Kupfer ausgehenden Sekundärstrahlung war also erwiesenermaßen annähernd unabhängig von dem der sie erzeugenden Primärstrahlung

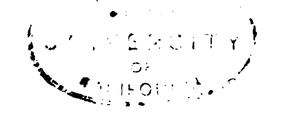
(vergl. den Abschnitt „Beziehung zwischen Primärstrahlen und Sekundärstrahlen“). Deshalb benutzte ich die Kupferstrahlungen von gleicher Intensität, um die beiden Elektroskope, die in der Folgezeit an Stelle des einen zur Verwendung gelangten, zu eichen.

Das Intensitätsverhältnis zwischen den in den beiden Richtungen RA_1 und RA_2 verlaufenden Sekundärstrahlen schien sich bei den verschiedenen Versuchen bedeutend zu ändern, und zwar um einen Betrag, der viel größer war, als sich aus den möglichen Versuchsfehlern erklären ließ. Es war daher klar, daß dieses Verhältnis bis zu einem gewissen Grade von dem Charakter der Primärstrahlung abhing.

Ich ließ deshalb in eine regulierbare Röntgenröhre Gas ein, bis ich sie in einen Zustand versetzt hatte, in dem eine hindurchgehende Entladung keine Röntgenstrahlen hervorbrachte, die sich noch irgendwie mit den Elektroskopen wahrnehmen ließen. Dann schickte ich eine Entladung durch die Röhre, bis die Strahlen mit genügender Intensität ausgesandt wurden, um damit Versuche anstellen zu können. Das Intensitätsverhältnis wurde dann zu 2,0 : 1 gefunden. Wenn die Röhre etwas „härter“ war, so wurde dieses Verhältnis 1,93 : 1, und wenn sie noch „härter“ war, so wurde es 1,80 : 1. Um ein Strahlenbündel von viel größerem mittleren Durchdringungsvermögen zu untersuchen, schnitt ich den absorbierbareren Anteil dieses Bündels mittels eines Aluminiumbleches von 0,06 cm Dicke ab. Dadurch verminderte sich das Ionisierungsvermögen der Primärstrahlung auf ungefähr 30 v. H. seines ursprünglichen Wertes, während das durchgelassene Strahlenbündel ungefähr halb so stark absorbierbar war. Bei Verwendung dieses durchdringungskräftigen Primärstrahlenbündels fand ich, daß das Intensitätsverhältnis auf 1,51 : 1 gesunken war.

Diese Versuche wurden mit anderen Röntgenstrahlen wiederholt, und die Ergebnisse fanden sich bestätigt, denn das Verhältnis ging niemals über 2 : 1 hinaus und nahm mit wachsendem Durchdringungsvermögen der zur Verwendung gelangenden Primärstrahlen ab.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß das bei diesen Versuchen verwendete Primärstrahlenbündel teilweise polarisiert war, und zwar belief sich der Intensitätsunterschied der von Kohle nach den beiden auf der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen senkrecht stehenden Hauptrichtungen ausgehenden Sekundärstrahlenbündel auf ungefähr 20 v. H., wenn das Strahlenbündel dem stark absorbierbaren Typus



angehörte, aber auf nur 6 bis 7 v. H., wenn die Strahlen viel durchdringungskräftiger waren.[1])

Die Intensität des Strahlenbündels RA_2 hängt also in diesem Grade von seiner Lage in bezug auf den Kathodenstrom in der Röntgenröhre ab. Die vorstehend angegebenen Verhältnisse wurden erhalten, wenn das Strahlenbündel RA_2 parallel zum Kathodenstrom verlief, und stellen somit die Höchstwerte dar. Die Intensitäten der Sekundärstrahlung nach den Richtungen RA_1 und RA_2 standen also bei Verwendung leicht absorbierbarer Primärstrahlen zueinander in einem Verhältnis, daß sich zwischen 2 : 1 und 2 : 1,2, änderte, je nach der Lage der Polarisationsebene des teilweise polarisierten Primärstrahlenbündels. Für ein unpolarisiertes Primärstrahlenbündel würde demnach das Verhältnis der Intensitäten in den beiden Richtungen annähernd 1,85 : 1 sein.

Somit zeigten die Ergebnisse dieser Versuche, daß das Intensitätsverhältnis der von Kohle nach den beiden bezeichneten Richtungen ausgehenden Sekundärstrahlen sich von 1,85 : 1 für sehr weiche Strahlen bis zu etwa 1,45 : 1 für harte Strahlen ändert. Nun ist das erste Verhältnis von der Größenordnung — wahrscheinlich ein wenig kleiner —, wie es zu erwarten wäre, wenn wir nach der Theorie der Ätherimpulse vollkommene Zerstreuung annehmen würden; die in das Elektroskop A_1 eintretenden Strahlen bilden hier einen kleinen Winkel mit der Richtung, die der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen entgegengesetzt ist, und die in A_2 eintretenden Strahlen stehen zum größten Teile nicht ganz senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen.

Spätere Versuche, die ich angestellt habe, um die Abnahme des Wertes für das Verhältnis der Intensitäten bei Verwendung eines durchdringungskräftigeren Primärstrahlenbündels zu bestimmen, haben gezeigt, daß sogar eine sehr durchdringungskräftige Strahlung eine Sekundärstrahlung von Kohle hervorrufen kann, die nach Art einer fast vollkommen zerstreuten Strahlung verteilt ist. Die Ursache für die Abnahme des Wertes in den früheren Versuchen ist noch nicht festgestellt worden. Möglicherweise beruhte die beobachtete Abnahme des Verhältnisses auf einer der zerstreuten Strahlung unter bislang unbekannten Bedingungen

---

1) Es gibt vielleicht keine untere Grenze für die Änderung, aber dies waren angenähert die Grenzwerte, welche bei diesen Versuchen für die verschiedenen Strahlenbündel der zur Verwendung kommenden Art gefunden wurden.

übergelagerten gleichförmig verteilten homogenen Strahlung. Die Untersuchung hierüber ist indessen noch nicht abgeschlossen.

Papier, das in der gleichen Weise wie Kohle mit „weichen" Strahlen untersucht wurde, sandte eine Strahlung aus, für welche sich eine Intensitätsänderung im Verhältnis 2,01 : 1 ergab. Das zeigt, nach Anbringung der Korrektion, wieder, daß das wahre Intensitätsverhältnis nicht merklich von dem für die „weichsten" von Kohle ausgehenden Strahlen gefundenen verschieden ist. Mit Aluminium wurden zwar genaue Messungen nicht angestellt, aber es zeigte sich doch, daß es sich ebenso verhält.

Kupfer ergab dagegen, wie schon gezeigt wurde, keine merkliche Änderung.

Zinn und Blei, als Vertreter anderer Gruppen von Elementen, zeigten keinerlei Änderung der Intensität nach den beiden Richtungen. So wurden bei Vergleichung von Zinn und Kupfer die folgenden Werte erhalten (siehe Tabelle XII).

Tabelle XII.

Strahlender Körper	Zeit in Sekunden	Ausschlag von A_1, korrigiert	Ausschlag von A_2, korrigiert	Verhältnis der Ausschläge von A_1 und A_2	Verhältnis der Intensitäten
Cu	60	33,32	60,67	54,9 : 100	1 : 1
Sn	180	6,27	12,15	52,4 : 100	0,95 : 1
Cu	50	23,6	38,8	60,8 : 100	1 : 1
Sn	180	6,65	10,5	63,3 : 100	1,04 : 1
Cu	40	27,5	42,45	65 : 100	1 : 1
Sn	240	13,6	20,5	66,3 : 100	1,02 : 1

Das Zinn wurde bei diesen Versuchen einem Primärstrahlenbündel von mäßigem Durchdringungsvermögen ausgesetzt.

Bei Eisen war das Verhältnis der Intensitäten annähernd 1,12 : 1. Das scheint darauf hinzudeuten, daß den homogenen Strahlen, die nach den beiden Richtungen gleich intensiv sind (vergl. den Abschnitt über „Analyse der Sekundärstrahlen"), eine gewisse Menge zerstreuter Strahlung beigemischt ist. Es liegen andere sehr kräftige Beweise dafür vor. Würde man bei den oben geschilderten Versuchen eine dicke Eisenplatte anwenden, so würde die zerstreute Strahlung dank ihres größeren Durchdringungsvermögens in größerem Verhältnis beige-

mischt werden als in der Strahlung, wie sie aus einer dünnen Schicht oder aus dem Atom hervorgeht. Die obige Änderung könnte durch eine Beimischung zerstreuter Strahlen im Betrage von 2 v. H. verursacht werden.

Die vorstehenden Ergebnisse liefern wieder eine kräftige Bestätigung der elektromagnetischen Impulstheorie der Röntgenstrahlen und der darauf sich gründenden Theorien der Zerstreuung und der Polarisation. Die Theorie der „neutralen Paare", welche Bragg[1]) für die Röntgenstrahlen und die Sekundärstrahlen aufgestellt hat, findet keine Bestätigung. Diese Theorie erscheint im Lichte der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse in der Tat als unmöglich.

Energie der Sekundärstrahlen.[2])

Nachdem wir nun in so mannigfacher Weise die von der Theorie vorausgesagten Ergebnisse durch Versuche bestätigt haben, wollen wir jetzt auf Grund dieser Theorie die Energie der von leichten Atomen ausgehenden zerstreuten Sekundärstrahlen finden.

Die elektrische Kraft in einem von einem strahlenden Elektron ausgesandten Impulse ist gegeben durch

$$E = \frac{\mu e f \sin \Theta}{r}.$$

Die Energiedichte in dem Impulse in dem betreffenden Punkte ist also

$$= \frac{\varkappa}{4\pi} \frac{\mu^2 e^2 f^2 \sin^2 \Theta}{r^2}.$$

Diese Energie schreitet mit der Geschwindigkeit V fort; folglich ist die durch die Querschnittseinheit in der Zeiteinheit fließende Energie, oder die Strahlungsintensität

$$= V \frac{\varkappa}{4\pi} \frac{\mu^2 e^2 f^2 \sin^2 \Theta}{r^2}$$

$$= \frac{\mu}{4\pi V} \frac{e^2 f^2 \sin^2 \Theta}{r^2}.$$

Durch Integration über den sphärischen Impuls erhalten wir hieraus die Gesamtenergie, welche in der Zeiteinheit das Elektron verläßt,

$$= \frac{2}{3} \frac{\mu e^2 f^2}{V}.$$ [3])

Folglich ist die Energie, welche durch ein kleines Flächenstück hin-

1) Phil. Mag. (6) **14**, 429—449, 1907.

2) Barkla, Phil. Mag. (6) **7**, 543, 1904.

3) Siehe Larmor, „Ether and Matter".

durchgeht, das einen räumlichen Winkel ω' mit dem Scheitel im strahlenden Elektron erfüllt,

$$=\left(r^2\omega'\,\frac{\mu}{4\pi V}\,\frac{e^2 f^2 \sin^2\Theta}{r^2} \div \frac{2}{3}\frac{\mu e^2 f^2}{V}\right)$$

$\times$ Gesamtenergie der von dem Elektron ausgehenden Sekundärstrahlung

$$=\frac{3\omega'}{8\pi}\sin^2\Theta \times \text{ausgestrahlter Gesamtenergie.}$$

Wenn die Verbindungslinie zwischen dem kleinen Flächenstück und dem strahlenden Elektron senkrecht auf der Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels steht und in der Ebene der elektrischen Verschiebungen liegt, so kann Θ jeden beliebigen Wert zwischen 0 und π haben. Vernachlässigen wir die geringe teilweise Polarisation des Primärstrahlenbündels, so sind die Verschiebungen in dieser Ebene gleichmäßig verteilt, und folglich ist der Mittelwert von $\sin^2\Theta$ gleich $^1/_2$.

Folglich ist die von diesem Flächenelement aufgenommene Energie

$$=\left(\frac{3\omega'}{8\pi}\cdot\frac{1}{2}\right)$$

$\times$ Gesamtenergie der von dem Elektron ausgehenden Sekundärstrahlung.

Die Energie der in der Sekunde durch das sekundäre Elektroskop gehenden Sekundärstrahlung war daher:

$$\sum \frac{1}{2}\frac{3}{8\pi}\omega' E_x,$$

wo E_x die von einem Elektron sekundlich ausgestrahlte Energie ist und die Summation sich über alle Elemente der Öffnung S (vergl. Fig. 3) und über alle zu der durch diese Öffnung hindurchgehenden Strahlung beitragenden Elektronen erstreckt. Eine Berechnung, die ein nur als angenähert zu betrachtendes Ergebnis lieferte, zeigte, daß die Gesamtwirkung, die von Luft ausgeht, gleichwertig ist der Wirkung aller Elektronen in einem Luftvolumen von ungefähr 194 cm³, die von O ausstrahlen.

Die Energie der durch das Elektroskop M gehenden Sekundärstrahlung ist daher

$$=\frac{3}{16\pi}\omega E = \frac{1}{230}E,$$

wo E die Gesamtenergie der Sekundärstrahlung aus 194 cm³ Luft ist und ω der räumliche Winkel ist, den S von O aus einnimmt.

Die Intensitäten des primären und des sekundären Strahlenbündels wurden in der Weise verglichen, daß Öffnungen von verschiedener Größe am primären und am sekundären Elektroskope verwendet wurden und die Flächen der beiden Öffnungen verglichen wurden, welche denselben

Zerstreuungsbetrag in ähnlichen Elektroskopen ergaben. Dann waren die Strahlungsintensitäten umgekehrt proportional den Flächen der Öffnungen. Die Elektroskope waren nicht genau ähnlich; deshalb wurden sie in der Weise geeicht, daß die Zerstreuung bestimmt wurde, welche in jedem von ihnen seitens eines Strahlenbündels von gegebenem Querschnitt und gegebener Intensität hervorgerufen wurde.

Es ist:

Gesamtenergie der aus 194 cm³ Luft kommenden Sekundärstrahlung (E)
$= 230 \times$ der durch die Öffnung S gehenden Energie
$= 230 \times 0{,}00000816 \times$ der Energie eines Primärstrahlenbündels von gleichem Querschnitt,

folglich:

Energie der aus 1 cm³ Luft in 1 Sekunde hervorgehenden Sekundärstrahlung

$$= \frac{230}{194} \times 0{,}00000816 \times 25\, I$$
$$= 0{,}00024\, I;$$

dabei ist 25 cm² der Flächeninhalt von S, und I ist die Intensität des Primärstrahlenbündels.

Wir sehen also, daß die durch die Sekundärstrahlung in Luft verlorene Energie ein beträchtlicher Bruchteil der Gesamtabsorption ist, die von der Größenordnung von 0,001 der Energie des Primärstrahlenbündels auf ein Zentimeter bei nur mäßig durchdringungsfähigen Strahlen ist. Berücksichtigen wir den von dieser Sekundärstrahlung herrührenden Verlust, so erklärt sich ein beträchtlicher Bruchteil der Absorptionskoeffizienten für Stoffe von niedrigem Atomgewicht, und das Verhältnis zwischen der erzeugten Ionisation und der Absorption der Strahlen in diesen Stoffen (unter Vernachlässigung der von der Sekundärstrahlung herrührenden Absorption) ist mit größerer Annäherung konstant, als aus den von Rutherford angegebenen Werten [1]) hervorgeht. Ich glaube, daß die Abweichungen hiervon alle innerhalb der Versuchsfehlergrenzen lagen.

J. J. Thomson hat nachstehende Berechnung für die Energie der Sekundärstrahlen gegeben. Es ist:

Die von einem Elektron ausgehende Strahlungsmenge $= \frac{2}{3} \frac{\mu e^2 f^2}{V}$,

also

die von einem Elektron während des Durchganges eines Primärimpulses ausgesandte Energie

1) Phil. Mag. (5) **43**, 241, 1897.

$$= A = \frac{2}{3} \frac{\mu e^2}{V} \int f^2 dt$$

$$A = \frac{2}{3} \frac{\mu e^2}{V} \int \frac{X^2}{m^2} e^2 dt,$$

wo X die elektrische Kraft im Primärimpulse und m die Masse eines Elektrons ist.

$$A = \frac{2}{3} \frac{\mu e^4}{m^2 V} \int X^2 dt$$

$$A = \frac{2}{3} \frac{\mu e^4}{m^2 V} X^2 \frac{\delta}{V},$$

wenn X über einen Primärimpuls von der Dicke δ konstant ist.
Nun ist aber die Energie in der Flächeneinheit des Primärimpulses

$$= \frac{\varkappa}{4\pi} X^2 \delta,$$

also

$$A = \left(\frac{8\pi}{3} \frac{\mu}{\varkappa V^2} \frac{e^4}{m^2}\right) \times \text{(Energie in der Flächeneinheit des Primärimpulses)}$$

$$= \left(\frac{8\pi}{3} \frac{\mu^2 e^4}{m^2}\right) \times \text{(Energie in der Flächeneinheit des Primärimpulses)},$$

somit:

$$E_x = \frac{8\pi}{3} \frac{\mu^2 e^4}{m^2} \times I,$$

also:
Energie der sekundlich von 1 cm³ Luft ausgehenden Sekundärstrahlung

$$= \frac{8\pi}{3} N \frac{\mu^2 e^4}{m^2} I.$$

Durch Vergleichung mit den Ergebnissen der Versuche an Luft ergibt sich:

$$\frac{8\pi N}{3} \frac{\mu^2 e^4}{m^2} I = 0{,}00024\, I.$$

Setzt man:

$e = 1{,}0 \times 10^{-20}$ elektromagnetische Einheiten,

$\frac{e}{m} = 1{,}7 \times 10^7$ elektromagnetische Einheiten,

$N = nk,$

wo n die Anzahl der Moleküle im cm³ und k die mittlere Anzahl der Elektronen im Molekül ist, so folgt:

$$k \backsim 25,$$

da $ne = 0{,}4$ elektromagnetische Einheiten ist.
Das ergibt als mittlere Elektronenanzahl im Luftmolekül ungefähr 2,5

Thomson hat dieses Ergebnis als Beweis zugunsten der Theorie verwendet, daß die Anzahl der Elektronen im Atom angenähert gleich dem Atomgewicht sei.[1]) Es ist gezeigt worden, daß die Energie der von gleichen Massen sehr vieler leichter Elemente ausgehenden zerstreuten Strahlung dieselbe ist. Das gilt jedoch, selbst bei leichten Elementen, nicht vollkommen allgemein, und es hat sich herausgestellt, daß die Energie der von schwereren Atomen ausgehenden Strahlung größer ist als die der von einer gleichen Masse von Elementen der Gruppe H—S ausgehenden. Beispielsweise ist sie beim Kupfer vielleicht zweimal und, bei Verwendung eines weichen Primärstrahlenbündels, beim Silber sicherlich sechsmal so groß (vgl. die Abschnitte „Relative Intensität der Sekundärstrahlung" und „Analyse der Sekundärstrahlen"). Zwar ist eine zerstreute Strahlung bei einer Anzahl von Elementen mit höherem Atomgewicht als dem des Schwefels beobachtet worden, und vermutlich wird eine solche Strahlung von allen Elementen ausgesandt; indessen sind, von den angeführten Fällen abgesehen, keine genauen Messungen angestellt worden.

Die Energie der Sekundärstrahlen der homogenen Art, wie sie nach den Ergebnissen von vielen der schweren Atome und unter gewissen Bedingungen vermutlich von allen ausgesandt werden, ist noch nicht bestimmt worden. Die ionisierende Wirkung ist in dem Abschnitt über die Intensität der Sekundärstrahlung kurz erörtert worden. Anscheinend wird ein großer Teil der Energie eines Primärstrahlenbündels, die scheinbar von einer dünnen Metallplatte, die in seinen Gang gebracht wird, absorbiert wird, als sekundäre Strahlung der homogenen Art neu emittiert. Der genaue Betrag hängt von dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung ab.

Analyse der Sekundärstrahlen.

Wir haben gezeigt, daß die prozentuale Absorption, welche die von verschiedenen Elementen ausgehenden Sekundärstrahlen seitens irgendeines Stoffes erleiden, eine periodische Funktion des Atomgewichts des strahlenden Stoffes ist. Da in vielen Fällen die Sekundärstrahlung aus Strahlen verschiedenen Durchdringungsvermögens besteht, so gibt eine solche Untersuchung uns nur einen schwachen Begriff von der tatsächlichen Zusammensetzung des Sekundärstrahlenbündels. Eine vollkommen homogene Strahlung und eine andere, die aus Strahlen

1) Conduction of Electricity through Gases, S. 326.

besteht, deren Durchdringungsvermögen sehr stark verschieden ist, können genau dieselben Ergebnisse liefern. Es erschien deshalb erforderlich, einige Analysen der von verschiedenen Elementen herrührenden Strahlenbündel vorzunehmen. Zu diesem Zwecke brachte ich in den Gang des Sekundärstrahlenbündels dünne Bleche aus irgendeinem absorbierenden Stoffe, gewöhnlich aus Aluminium, und bestimmte dann die aufeinanderfolgenden Absorptionen. Bekanntlich findet man, wenn man ein gewöhnliches Primärstrahlenbündel in dieser Weise behandelt, daß es aus Strahlen von verschiedenem Durchdringungsvermögen besteht.

So bewirkte bei Versuchen mit einem Primärstrahlenbündel die Absorption in einem Aluminiumblech von 0,0104 cm Dicke eine Verringerung der Ionisation um 33,4 v. H.; nach dem Durchgang der Strahlen durch ein, zwei, drei und vier Zinkbleche von je 0,00131 cm Dicke sank diese auf 31,6, 29,8, 27,9 und 27,2 v. H. Die Absorption in einem 0,00131 cm dicken Zinkblech, wie sie den vier ersten Werten entsprechen würde, wäre 59, 49,3, 41 bezw. 31 v. H. Daraus erhellt, daß das, was durch das Zink hindurchgelassen wurde, im Durchschnitt immer durchdringungskräftiger geworden war. Ein genau ähnliches Ergebnis erhält man, wenn man die Sekundärstrahlung, welche von einem Stoffe der zerstreuenden Gruppe ausgeht, in derselben Weise untersucht. In Tabelle XIII habe ich beispielsweise die — an der Verringerung der Ionisation gemessenen — Absorptionen der von Papier ausgehenden Sekundärstrahlen in 0,0208 cm dicken Aluminium-

Tabelle XIII.

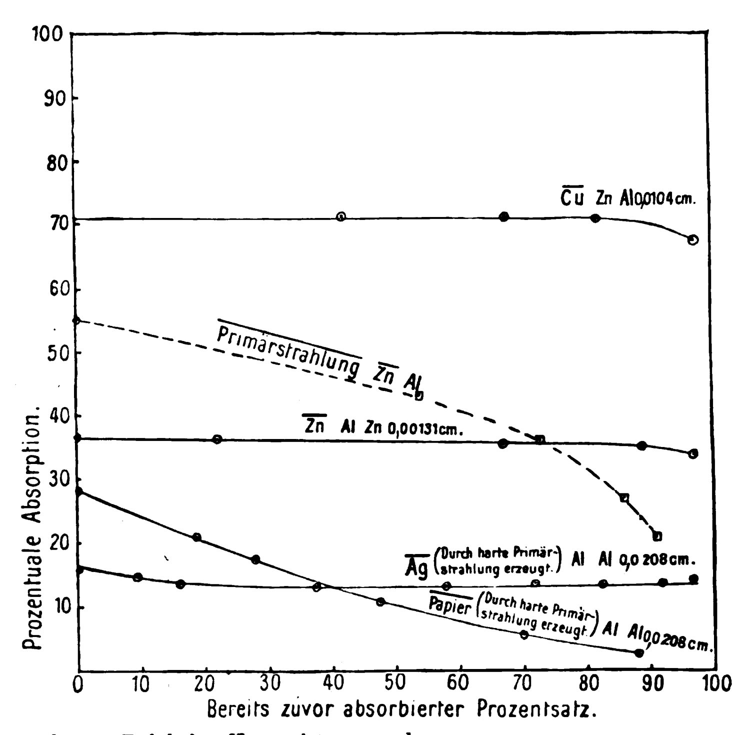
Strahlung von Papier, das einer ziemlich durchdringungskräftigen Primärstrahlung ausgesetzt ist.

Dicke der zuvor durchlaufenen Schicht Aluminium in cm	Bereits durch Absorption in der Aluminiumschicht von der in Spalte 1 angegebenen Dicke verloren gegangener Prozentsatz	Prozentuale Absorption in einem 0,0208 cm dicken Aluminiumblech
0	0	28,1
0,0104	18,7	20,9
0,0208	28	17,4
0,0574	47,5	10,9
0,182	70	5,8
0,584	88	2,5
0	0	27,4

blechen zusammengestellt, für den Fall, daß diese Strahlen unmittelbar von einem dicken Blatt Papier herkamen, und für den Fall, daß sie verschieden dicke Schichten von Aluminium durchlaufen hatten. Die Primärstrahlen waren ziemlich durchdringungskräftig.

Die letzten 12 v. H. der Ionisation wurden sonach von solchen Strahlen hervorgebracht, die mehr als zehnmal so durchdringungskräftig waren wie das ursprüngliche Strahlenbündel (s. Fig. 8).

Dieses Ergebnis könnte man aus dem Umstande herleiten, daß,



Bemerkung: Bei jeder Kurve ist angegeben:

1. der Stoff, welcher die Sekundärstrahlung aussendet,
2. der Stoff, durch den diese Strahlung bereits hindurchgegangen ist,
3. der Stoff, der zur Untersuchung der Absorbierbarkeit verwendet worden ist.

Beispielsweise sagt die Kurve: „$\overline{Cu}$ *Zn Al* 0,0104 cm" aus, daß die von *Cu* ausgehende Strahlung nach dem Durchgang durch *Zn* in einer 0,0104 cm dicken Schicht *Al* prozentual in dem Maße absorbiert wird, wie es die einzelnen Ordinaten dieser Kurve angeben.

Fig. 8.

innerhalb weiter Grenzen für das Durchdringungsvermögen des Primärstrahlenbündels, das Sekundärstrahlenbündel, welches von einem Stoffe ausgeht, dessen Atomgewicht unter dem des Schwefels liegt, in bezug auf sein Durchdringungsvermögen praktisch mit dem Primärstrahlenbündel identisch ist. Daraus geht nämlich hervor, daß die verschiedenen Bestandteile des Primärstrahlenbündels im Sekundärstrahlenbündel in gleichen Verhältnissen enthalten zu sein scheinen, und daß folglich das Sekundärstrahlenbündel ein sehr heterogenes ist.

Wenden wir dasselbe Verfahren auf die verschiedenen Glieder der Elementengruppe Brom—Zink an, so zeigt sich ein ganz anderer Charakter: hier ist die ganze Strahlung, welche das Elektroskop in einer Entfernung von mehreren Zentimetern von der Strahlungsquelle anzeigt, fast vollkommen homogen. Das ist ein bemerkenswertes Ergebnis. Es wird in überzeugender Weise durch die entsprechende Kurve in Fig. 8 für die von Kupfer ausgehende Strahlung dargestellt.

Die Kurven, welche man erhält, wenn man die prozentuale Absorption in einem Bleche aus irgendeinem Stoffe und den vorher absorbierten Prozentsatz aufträgt, zeigen, daß, welchen Stoff man auch als absorbierenden Körper verwenden mochte, die Absorbierbarkeit der von Kupfer und von Zink ausgehenden Strahlen sich außerordentlich wenig änderte, selbst nach dem Durchgang durch mehrere Zinkbleche hintereinander. Nachstehend sind in Tabelle XIV die Absorptionen

Tabelle XIV.

Strahlung von einer dicken Zinkmasse.

Dicke der zuvor durchlaufenen Aluminiumschicht in cm	Prozentgehalt des Sekundärstrahlenbündels, der bereits durch Absorption in der Aluminiumschicht von der in Spalte 1 angegebenen Dicke verloren gegangen ist	Prozentuale Absorption in einem 0,00131 cm dicken Zinkblech	Prozentuale Absorption in einem 0,0104 cm dicken Aluminiumblech
0	0	36,5	67,5
0,0032	22	36,2	67
0,0104	67	35,4	
0	0	35,8	
0,0208	89	35,4	67
0,0312	97	33,9	66
0	0	34,2	

zusammengestellt, welche das Sekundärstrahlenbündel in einem Zinkblech von 0,00131 cm Dicke und in einem Aluminiumblech von 0,0104 cm Dicke erfuhr, einmal, wenn es unmittelbar von Zink herkam, das andere Mal, wenn es zuvor durch verschieden dicke Schichten von Aluminium hindurchgegangen war. Die Zahlen dieser Tabelle zeigen die auffallende Homogenität der von Zink ausgehenden Strahlung.

Ähnliche Beobachtungen stellte ich über die Absorption an, welche die von Zink ausgehende Strahlung in Zink erfuhr, wenn ich diese Strahlung zuvor durch verschieden dicke Zinkschichten hatte gehen lassen, um verschiedene Bruchteile von ihr absorbieren zu lassen. Tabelle XV enthält die Ergebnisse.

Tabelle XV.

Strahlung von einer dicken Zinkmasse.

Bereits zuvor in Zink absorbierter Prozentsatz der Sekundärstrahlung	Prozentuale Absorption in einem 0,00131 cm dicken Zinkblech
0	37,3
36,8	36,8
75	36,6
0	35,6

In ähnlicher Weise untersuchte ich die von Kupfer ausgehende Strahlung: Ich ließ sie durch Zink gehen und untersuchte dann ihre Absorbierbarkeit in weiteren Zinkschichten. Die Ergebnisse sind in Tabelle XVI zusammengestellt.

Tabelle XVI.

Strahlung von einer dicken Kupfermasse.

Dicke der zuvor durchstrahlten Zinkschicht in cm	Betrag der bereits in der Zinkschicht absorbierten Sekundärstrahlen in Prozenten	Absorption in einem 0,00131 cm dicken Zinkblech in Prozenten
0	0	43
0,00131	44	44
0	0	41,4
0,00131	42,6	42,6
0,00262	67,5	43,1
0,00393	81,5	42
0	0	42,5

Die von Eisen ausgehende Strahlung war entschieden weniger homogen, aber in diesem Falle kam die heterogene zerstreute Strahlung aus viel größerer Tiefe als die homogenen Sekundärstrahlen, und die Heterogenität war infolgedessen vergrößert. Tabelle XVII enthält die einschlägigen Zahlen.

Tabelle XVII.

Strahlung von einer dicken Eisenmasse.

Dicke der zuvor durchstrahlten Eisenschicht in cm	Bereits durch Absorption in der Eisenschicht von der in Spalte 1 angegebenen Dicke verloren gegangener Prozentsatz der Strahlung	Prozentuale Absorption in einer 0,0104 cm dicken Aluminiumschicht	Prozentuale Absorption in einer 0,00313 cm dicken Eisenschicht	Prozentuale Absorption in einer 0,00296 cm dicken Kupferschicht
0	0	90	80,5	91,5
0,00313	80	89,5	79,8	91
0,00626	96	83,5	76,9	86

Obschon die Homogenität der von diesen Metallen ausgehenden Strahlung so auffallend ist, so schien es doch stets, daß die durchgelassene Strahlung, nachdem 96 bis 97 v. H. absorbiert worden waren, ein wenig durchdringungskräftiger war. Das ließe sich nur aus einer Beimischung einer sehr kleinen Menge durchdringungskräftigerer Strahlen zu dem homogenen Strahlenbündel erklären.

Um festzustellen, ob diese durchdringungskräftige Strahlung eine Strahlung von der Art war, wie sie von einem Stoffe der ersten Gruppe (*H—S*) ausgesandt wird, das heißt eine zerstreute Strahlung, mußte ich unbedingt wissen, wieviel Strahlung eine gleiche Masse eines zerstreuenden Körpers auf jeder Stufe des Absorptionsvorganges aussenden würde. Wenn eine Vergleichung der Ionisationen, welche die beispielsweise von gleichen Massen Kupfer und Papier ausgehenden Strahlen erzeugten, ergeben würde, daß die nach der Absorption durch eine beliebige Schichtdicke eines absorbierenden Stoffes seitens der Kupferstrahlen erzeugte Ionisation geringer wäre als die seitens der Papierstrahlen hervorgebrachte, so würde damit ein unmittelbarer Beweis dafür erbracht sein, daß Kupfer nicht eine zerstreute Strahlung nach demselben Gesetz wie Papier zugleich mit einer homogenen Strahlung aussenden könnte. Andererseits ließe sich möglicherweise zeigen, daß, nachdem die homogene Strahlung praktisch vollständig absorbiert wäre,

mehr von der durchdringungskräftigen Strahlung durchgelassen würde, als von der unter ähnlichen Verhältnissen aus einer gleichen Masse Papier stammenden.

Die Zahlen, welche ich bei der Vergleichung der Ionisationen erhalten habe, welche seitens der von einem dünnen Kupferblech von 0,00067 cm Dicke einerseits und seitens der von einem Blatt Papier mit der zehnfachen Masse andererseits ausgehenden Strahlen hervorgerufen wurden, diese Zahlen habe ich in der nachstehenden Tabelle XVIII zusammengestellt.

Tabelle XVIII.

Strahlung von einem dünnen Kupferblech von 0,00067 cm Dicke und von einem Blatt Papier, welches die zehnfache Masse des Kupfers hat.

Dicke des in den Gang des Sekundärstrahlenbündels gestellten Aluminiumbleches in cm	Betrag der absorbierten Kupferstrahlung in Prozenten	Betrag der absorbierten Papierstrahlung in Prozenten	Verhältnis zwischen der von den Kupferstrahlen und der von den Papierstrahlen erzeugten Ionisation, nachdem die Strahlen in der Aluminiumschicht von der in Spalte 1 angegebenen Dicke Absorption erlitten haben
0	0	0	20,1 : 1
0,0208	94,5	51,8	2,26 : 1
0,0416	99,3	66	0,38 : 1
0,0574	99,6	71	0,183 : 1
0,0782	99,74	78	0,173 : 1
0,099	99,8	83	0,169 : 1

Wenn das Verhältnis in Spalte 4 unter 0,1 : 1 gesunken wäre, so würde das auf das Fehlen einer zerstreuten Strahlung vom Kupfer her haben schließen lassen, — nicht notwendig auf vollständiges Fehlen, aber jedenfalls auf das Vorhandensein einer geringeren Menge, als sie von irgendeinem Elemente der zerstreuenden Gruppe (H—S) geliefert wird. Es scheint jedoch, daß dieses Verhältnis einen Grenzwert erreicht, bevor es auf den Wert 0,1 : 1 gelangt. Das deutet darauf hin, daß eine vom Kupfer herrührende Strahlung vorhanden ist, welche sehr wahrscheinlich eine zerstreute Strahlung ist, und zwar in etwas stärkerem Verhältnis, als es das Gesetz für die Gruppe H—S ergeben würde. In vorstehenden Werten sind die Korrektionen für die Strah-

lung aus der Luft in der Umgebung der strahlenden Kupfer- und Papierkörper berücksichtigt worden. Diese Korrektionen werden indessen in den späteren Stadien des Versuches so bedeutend, daß hier keine große Genauigkeit zu erlangen ist.

Bei Verwendung eines viel dickeren Kupferbleches — von 0,0029 cm Stärke — war die ionisierende Wirkung bedeutend höher. Es wurde dann aber schwieriger, die Intensität der von den Atomen selbst ausgehenden Strahlung zu schätzen, und zwar infolge der Absorption der aus den tieferen Schichten kommenden Strahlung. Die Ergebnisse sind in Tabelle XIX enthalten.

Tabelle XIX.

Strahlung von einem dicken Kupferblech von 0,0029 cm Stärke und von einem Blatt Papier, welches 10,7 mal soviel Masse hat wie das Kupferblech.

Dicke des Aluminiumbleches, welches einen Teil der Sekundärstrahlungen absorbiert, in cm	Betrag der abgeschnittenen Kupferstrahlung in Prozenten	Betrag der abgeschnittenen Papierstrahlung in Prozenten	Verhältnis zwischen der von den Kupferstrahlen einerseits und der von den Papierstrahlen andererseits nach deren Durchgang durch das Aluminiumblech von der in Spalte 1 angegebenen Dicke erzeugten Ionisation
0	0	0	1: 0,104
0,0104	71,5	24,6	1: 0,27
0,0208	94	43	1: 1,01
0,0312	98	50,5	1: 2,4
0,0416	99,2	58,7	1: 5,1
0,0520	99,6	63,1	1: 9,0
0,0624	99,74	65,8	1:11,0
0,0788	99,77	71,5	1:10,1
0,099	99,82	76,2	1:10,9

Wiederum zeigt sich die vom Kupfer ausgehende durchdringungskräftige Strahlung sehr deutlich zum Schlusse durch die verminderten Absorptionen. Das Verhältnis 1 : 10,7 am Schlusse würde auf Gleichheit der von gleichen Massen der beiden Stoffe ausgehenden Intensitäten schließen lassen. Man muß sich indessen gegenwärtig halten, daß die Kupferstrahlung in diesem Falle in der Kupfermasse absorbiert worden ist. Ich habe deshalb Versuche gemacht, um festzu-

stellen, wie groß diese Absorption sowohl im Kupfer als auch im Papier gewesen ist. Ich veranschlagte, daß kaum $^1/_4$ der Strahlung, welche das Kupfer ausgesandt haben würde, wenn weder das primäre noch das sekundäre Strahlenbündel absorbiert worden wäre, tatsächlich aus der Oberfläche heraustrat, während der entsprechende Bruchteil beim Papier ungefähr $^1/_2$ betrug.

Wir können daher schließen, daß Kupfer eine durchdringungskräftige Strahlung aussendet, und daß der durchdringungskräftigste Teil davon jedenfalls von der doppelten Größenordnung ist wie die von einer gleichen Masse eines Elementes der zerstreuenden Gruppe (H—S) ausgehende. Wir können daher nur annehmen, daß die mit der homogenen Strahlung von einem dieser Stoffe gemischte durchdringungskräftigere Strahlung eine zerstreute Strahlung von der Art ist, wie sie von einem Elemente der Gruppe H—S ausgeht, und daß sie eine ungefähr doppelt so große Intensität hat, wie sie bei diesen leichten Stoffen gefunden wurde.

Es sollen weitere Versuche an anderen Elementen angestellt werden, deren Atomgewichte zwischen denen des Broms und des Zinks liegen.

Ähnliche Versuche, wie ich sie im vorstehenden beschrieben habe, lieferten wiederum ganz abweichende Ergebnisse, wenn sie an einem der Elemente der Gruppe Ag—J angestellt wurden. Der Charakter der Strahlung hing in sehr ausgeprägter Weise von dem Charakter der Primärstrahlen ab, und kleine Verschiedenheiten in der Primärstrahlung riefen gewaltige Änderungen in den Sekundärstrahlen hervor. Beispielsweise ergab sich aus Versuchen über die Polarisation eines Primärstrahlenbündels, daß die Polarisation sich durch die Untersuchung der von Silber ausgehenden Sekundärstrahlen nur dann nachweisen ließ, wenn die Primärstrahlung sehr stark absorbierbar war, daß dagegen jegliche von den Sekundärstrahlenbündeln gegebene Andeutung einer Polarisation verschwand, wenn die Primärstrahlung durchdringungskräftiger wurde; dabei konnte aber die Tatsache, daß die Polarisation trotzdem bestehen blieb, mittels der Untersuchung der Sekundärstrahlen nachgewiesen werden, welche von einem vollkommeneren „Zerstreuer", etwa von Papier, ausgingen. Diese Ergebnisse zeigten, daß ein „weiches" Primärstrahlenbündel nur eine Sekundärstrahlung hervorrief, die gleich der von einem Stoffe mit geringem Atomgewicht herrührenden zerstreut wurde, und daß bei Verwendung eines durchdringungskräftigeren Primärstrahlenbündels die in Silber hervorgerufene Sekundärstrahlung keine zerstreute Strahlung war. Sie

schien sich einer homogenen Strahlung von der Art zu nähern, wie sie von der Elementengruppe *Cr—Zn* ausgesandt wird. Das ergibt sich aus den Zahlen der folgenden Tabelle XX.

Tabelle XX.
Strahlung von Silber in dicker Schicht.

Dicke der Aluminiumschicht, in welcher die Sekundärstrahlen absorbiert werden in cm	Betrag der absorbierten Sekundärstrahlen in Prozenten	Absorption der Sekundärstrahlen nach dem Durchgang durch die Aluminiumschicht der in Spalte 1 angegebenen Dicke durch ein weiteres 0,0208 cm dickes Aluminiumblech in Prozenten
0	0	15,9
0,0104	9,2	14,8
0,0208	16	13,8
0,0574	37,7	13,1
0,124	58	13,5
0,182	72	14
0,263	82,5	13,6
0,387	92	13,8
0,526	97	14,2
0	0	16

Hier sind jedoch die homogenen Strahlen durchdringender als die Hauptmasse der Primärstrahlung, wenn auch nicht durchdringungsfähiger als die Primärstrahlen, welche bei der Erzeugung der Sekundärstrahlen wirksam sind. Die Kurve, welche die Homogenität der von Silber herrührenden Sekundärstrahlen zeigt (s. Fig. 8), läßt das Vorhandensein der zerstreuten Strahlen aus der Krümmung des ersten Teiles erkennen. Die Kurve, welche die Homogenität der vom Kupfer herrührenden Sekundärstrahlen zeigt, läßt das Vorhandensein der zerstreuten Strahlen durch die Krümmung im letzten Teil erkennen. Der Unterschied zwischen beiden rührt davon her, daß die relative Absorbierbarkeit der zerstreuten und der homogenen Strahlen verschieden ist.

Die vom Zinn ausgehende Strahlung habe ich allerdings nicht in derselben Weise untersucht, indessen führen die Versuche über die Polarisation und die Änderung der Absorbierbarkeit bei Änderung der Primärstrahlung bezüglich des Zinns zu Ergebnissen derselben Art, doch erfolgt der Übergang von einer Strahlungsart zur anderen hier bei niedrigerem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung.

Die von Cadmium, Antimon und Jod ausgehenden Strahlen habe ich nicht eingehend untersucht.

An Wolfram, Gold, Platin, Blei und Wismut habe ich Versuche dieser Art nicht angestellt; es scheint indessen, daß sie sich sehr ähnlich verhalten wie die Elemente der Gruppe *Cr—Zn*, nur senden sie möglicherweise eine Strahlung aus, der ein verhältnismäßig größerer Anteil zerstreuter Strahlen beigemischt ist, denn die ganze Strahlung schien hinsichtlich ihrer Absorbierbarkeit etwas stärker veränderlich zu sein.

Beziehung zwischen Primärstrahlen und Sekundärstrahlen.

Wir haben gesehen, daß bei einer Veränderung des Durchdringungsvermögens eines Primärstrahlenbündels die von einem Elemente der Gruppe *H—S* ausgehenden Sekundärstrahlen sich gleichfalls ändern; innerhalb mäßiger Grenzen für das Durchdringungsvermögen ist die Absorbierbarkeit der sekundären Strahlung dieselbe wie die der primären. Bei einigermaßen durchdringungskräftigen Primärstrahlen wird der Unterschied durchaus merklich, insofern als dann die Sekundärstrahlen leichter absorbiert werden als die Primärstrahlen. Dies beruht wahrscheinlich auf der Überlagerung einer homogenen Strahlung über die zerstreute.

Ein scharfes Kennzeichen der von den Elementen zwischen Chrom und Zink ausgehenden homogenen Strahlung ist ihre Unabhängigkeit von dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung. Diese könnte natürlich daher rühren, daß sie von dem einen Bestandteil eines komplexen Primärstrahlenbündels hervorgerufen würde. Es wird sich später herausstellen, daß dies keineswegs der Wahrheit entspricht. — Die folgende Tabelle XXI läßt die Unabhängigkeit des Durchdringungsvermögens der von einem dieser Metalle — und zwar von Kupfer — ausgehenden Sekundärstrahlung von dem der sie hervorrufenden Primärstrahlung erkennen.

Andererseits verursacht eine kleine Änderung im Charakter der Primärstrahlung gewaltige Änderungen im Charakter der Sekundärstrahlen, die von Silber, Cadmium, Zinn, Antimon und Jod ausgesandt werden. Bei Verwendung einer weichen Primärstrahlung ist die von Silber ausgehende Sekundärstrahlung ihrer Intensität nach der von einer gleichen Masse eines Stoffes mit niedrigem Atomgewicht herrührenden vergleichbar und bezüglich ihres Durchdringungsvermögens fast identisch mit der Primärstrahlung. Wenn die Primärstrahlen durchdringungskräftiger sind, so lagert sich augenscheinlich über diese

Tabelle XXI.

Strahlung von einer dicken Kupfermasse.

Prozentuale Absorption der Primärstrahlung in einer 0,0208 cm dicken Aluminiumschicht	Prozentuale Absorption der seitens der betreffenden Primärstrahlen erzeugten Sekundärstrahlung in einer 0,0104 cm dicken Aluminiumschicht
52	58,3
27	58,8
51	58,4
18	58,1
51	58,8

zerstreute Strahlung eine ziemlich durchdringungskräftige homogene Strahlung über, und diese wird verhältnismäßig bedeutender in dem Maße wie die Primärstrahlung im ganzen durchdringungskräftiger wird. Es liegt kein unmittelbares Anzeichen dafür vor, daß die zerstreute Strahlung an Intensität abnimmt, vielmehr scheint es, daß sie durch die große Menge der homogenen Strahlung in den Hintergrund gedrängt wird.

Das Auftreten einer beträchtlichen Menge einer Strahlung der zweiten Art in der von Zinn ausgehenden Strahlung erfolgt augenscheinlich bei Strahlen von geringerem Durchdringungsvermögen.

Die Absorbierbarkeit der von Cadmium, Antimon und Jod ausgehenden Sekundärstrahlen ändert sich bei kleinen Änderungen der Primärstrahlen stark, ebenso auch die von diesen Sekundärstrahlen hervorgerufene Ionisation. Diese Stoffe sind bislang noch nicht eingehend untersucht worden.

Wolfram, Gold, Platin, Blei und Wismut senden Sekundärstrahlen aus, die sich in bezug auf ihre Absorbierbarkeit bei einer Änderung der Primärstrahlung etwas ändern. Ihr Verhalten scheint bei oberflächlicher Beobachtung etwa zwischen dem der Gruppe *Cr—Zn* und dem der Gruppe *Ag—J* zu stehen.

Wirksamkeit der Primärstrahlen als Erreger von Sekundärstrahlen.

Es ist wichtig, zu wissen, inwieweit die verschiedenen Bestandteile eines Primärstrahlenbündels bei der Erzeugung einer Sekundärstrahlung wirksam sind.

Wir haben gesehen, daß innerhalb weiter Grenzen für das Durchdringungsvermögen eines Primärstrahlenbündels ein bestimmter Bruchteil der in diesem Strahlenbündel enthaltenen Energie zur Erzeugung von Sekundärstrahlen benutzt wird, wenn das Strahlenbündel durch eine bestimmte Masse von Elementen mit niedrigem Atomgewicht hindurchgeht. Nun nimmt die Durchlässigkeit der Masse eines Stoffes bei einer Verringerung seines Atomgewichtes zu, und infolgedessen wird von der Energie eines Primärstrahlenbündels in einem Stoffe von niedrigem Atomgewicht ein größerer Anteil in zerstreute Sekundärstrahlung verwandelt als in einem Stoffe von höherem Atomgewicht. Je durchdringungskräftiger ferner ein Primärstrahlenbündel ist — wenigstens bis zu einem gewissen Punkte —, um so größer ist der Bruchteil der Energie, der von den Atomen ausgestrahlt wird, in denen das Strahlenbündel vollständig absorbiert wird.

Um die relative Wirksamkeit der einzelnen Bestandteile eines Primärstrahlenbündels bei der Erregung von Sekundärstrahlen von der homogenen Gattung zu untersuchen, wie die von Kupfer, Zink usw. ausgehenden, ließ ich einen Teil des Primärstrahlenbündels unmittelbar aus der Röntgenröhre durch ein Elektroskop gehen, während ein anderer Teil auf die Sekundärstrahlenquelle (Kupfer) fiel; einige der von dieser ausgehenden Strahlen gingen durch ein zweites Elektroskop.

Die Methode bestand dann einfach darin, daß ich absorbierende Platten in den Gang des Primärstrahlenbündels vor seinem Auftreffen auf den strahlenden Stoff einschaltete, und beobachtete, in welchem Maße die primäre und die sekundäre Ionisation abnahmen. Es war notwendig, einen dünnen Strahlungskörper zu verwenden, weil sonst die durchdringungskräftigeren Sekundärstrahlen infolge ihres Durchganges durch größere Schichtdicken mehr als ihre normale Wirkung hervorbringen würden, wie sie an dem von den Atomen selbst ausgehenden Anteil gemessen wird. Ich fand, daß ein Kupferblech von 0,00067 cm Dicke das Ionisierungsvermögen der Primärstrahlung um ungefähr 14,5 v. H. herabsetzte. Dieses Blech wurde deshalb als Strahlungsquelle verwendet. Ich beobachtete die Ausschläge der Elektroskope in einer gegebenen Zeit, ohne daß eine absorbierende Platte angewandt wurde. Dann schaltete ich ein 0,0104 cm dickes Aluminiumblech ein und fand, daß die beiden Ausschläge um 34,2 bzw. 33,1 v. H. vermindert waren. Nun wurde eine Aluminiumschicht nach der andern eingeschaltet, und jedesmal wurden die Ausschläge beobachtet. Dabei wurden die in Tabelle XXII angeführten Ergebnisse gewonnen.

Tabelle XXII.

I. Dicke der Aluminiumschicht in cm	II. Absorbierbarkeit der durchgelassenen Strahlung, gemessen mit einem 0,00293 cm dicken Kupferblech, in Prozenten	III. Abnahme der durch das Primärstrahlenbündel hervorgerufenen Ionisation in Prozenten	IV. Entsprechende Energieabnahme im Sekundärstrahlenbündel in Prozenten
0	84	0	0
0,0032	82,8	12,2	13,6
0,0064	81,4	24,9	25,5
0,0104	80,3	34,2	33,1
0,0208	75,9	51,1	51,4
0,0312	72,3	62,9	62,9
0,0416	69,6	70,2	70,5
0,0728	60,4	82,4	82,3
0,0936	57	85,8	85,8
0,248	41,7	95,4	95,3

Wir werden also zu der wichtigen Schlußfolgerung geführt, daß die Intensität dieser homogenen Sekundärstrahlung, welche in einem dünnen Kupferblech erregt wird, proportional der Anzahl Ionen ist, welche das Primärstrahlenbündel in einer entsprechend dünnen Luftschicht erzeugen würde.

Um dies deutlicher auszudrücken: Wenn zwei Röntgenstrahlenbündel, welche beim Durchgang durch eine dünne Luftschicht in eben dieser Luft gleiche Ionisation hervorbringen würden, durch ein dünnes Kupferblech gehen, so wird die Intensität der Sekundärstrahlung, welche das eine Strahlenbündel in diesem Blech erzeugt, gleich der Intensität der von dem andern Bündel erzeugten Sekundärstrahlung sein, und zwar selbst dann, wenn das eine Strahlenbündel drei- oder viermal so durchdringungskräftig sein sollte wie das andere. Da nun innerhalb solcher Grenzen für das Durchdringungsvermögen, wie sie sich bei den Bestandteilen des Primärstrahlenbündels finden, die Ionisationen, welche die verschiedenen Bestandteile in verschiedenen Stoffen hervorrufen, in recht konstantem Verhältnis stehen, so ist es höchstwahrscheinlich, daß die Intensität der von Kupfer ausgehenden homogenen sekundären Röntgenstrahlung proportional der Ionisation ist, welche im Kupfer erfolgt, und daß sie von dem Charakter der sie erzeugenden Primärstrahlung unabhängig ist. Diese Proportionalität gilt indessen

nicht, wenn das verwendete Primärstrahlenbündel viel stärker absorbierbar ist. Wenn es nämlich nur etwas durchdringungskräftiger ist als die für Kupfer charakteristische Strahlung, so wird nur sehr wenig von der Kupferstrahlung emittiert, und wenn die Primärstrahlung leichter absorbierbar wird als die für Kupfer charakteristische Strahlung, so vermag sie nicht, eine wahrnehmbare Kupferstrahlung zu erregen. Das zeigte sich, als ich die homogenen Sekundärstrahlen als

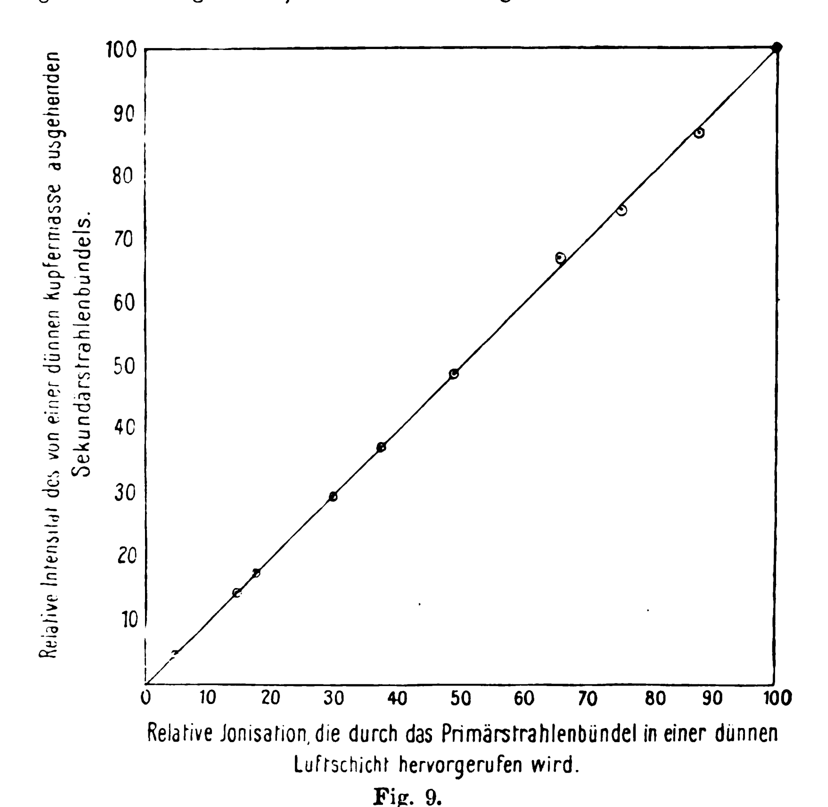


Fig. 9.

Primärstrahlenbündel benutzte und die von ihnen hervorgerufenen Tertiärstrahlen untersuchte. Beispielsweise erregte Zinkstrahlung, wenn sie auf Kupfer auftraf, eine schwache für Kupfer charakteristische Strahlung, während Eisenstrahlung, die leichter absorbierbar ist als Kupferstrahlung, keine merkliche Kupferstrahlung erregte. Es scheint demnach, daß die Proportionalität zwischen der von Kupfer ausgehenden Sekundärstrahlung und der durch das Primärstrahlenbündel in

Luft erzeugten Ionisation nur für solche Primärstrahlenbündel gilt, die viel durchdringungskräftiger sind als die für Kupfer charakteristische Strahlung. Wenn die Primärstrahlung stärker absorbierbar wird, so wird sie weniger wirksam als Sekundärstrahlenursache, und wenn sie schließlich leichter absorbierbar ist als die Sekundärstrahlung, so wird keine merkbare homogene Sekundärstrahlung mehr ausgesandt.

Das fand sich bestätigt, als Eisen und Zink der von Kupfer ausgehenden homogenen Sekundärstrahlung ausgesetzt wurden. Eisen sandte ein intensives Strahlenbündel von stärker absorbierbarem Charakter aus, während Zink keine Strahlung aussandte, die nachweisbar war, da seine charakteristische Strahlung durchdringungskräftiger ist als die Kupferstrahlung.

Aus dem über die von Silber, Cadmium, Zinn usw. ausgehende Strahlung Gesagten wird weiter ersichtlich, daß nur die ziemlich durchdringungskräftigen Strahlen als Erreger homogener Sekundärstrahlen wirksam sind. Diese werden von den „weichen" Primärstrahlen nicht hervorgerufen. Wir haben nun ausnahmslos gefunden, daß die Primärstrahlen durchdringungskräftiger sind als die von ihnen hervorgerufenen Sekundärstrahlen, selbst beim Silber. Wir können infolgedessen schließen, daß diese homogenen durchdringungskräftigen Strahlen von einer Primärstrahlung, die keinen durchdringungskräftigeren Bestandteil besitzt, nicht erregt werden. Es werden also wahrscheinlich alle Bestandteile von Silber mehr oder minder vollkommen zerstreut, während nur diejenigen Bestandteile des Primärstrahlenbündels die für das Atom charakteristische Strahlung in merklicher Stärke erregen, welche durchdringungskräftiger sind als eben diese Strahlung.

Die Wirksamkeit der verschiedenen Bestandteile des Primärstrahlenbündels als Erreger von Sekundärstrahlen an Wolfram, Blei usw. ist nicht untersucht worden.

Besonderes Durchdringungsvermögen homogener Strahlung.[1])

Es ist gezeigt worden, daß viele Elemente eine homogene Strahlung aussenden, deren Absorbierbarkeit unabhängig ist von der Absorbierbarkeit des Primärstrahlenbündels, welches diese Strahlung erregt. Es ist also eine Strahlung, welche für das Atom, aus dem sie hervorgeht, charakteristisch ist. Da sie homogen ist, so hat der aus der Beziehung

1) Barkla and Sadler, Phil. Mag. (6) **14**, 408, 1907.

$$J_x = J_0 \, e^{-\lambda x}$$

berechnete Absorptionskoeffizient einen Wert, der von der Schichtdicke x des absorbierenden Stoffes unabhängig ist. Es ist dies eine Eigenschaft, welche anscheinend an den bislang untersuchten Röntgenstrahlungen unbekannt ist. Wir sind somit in der Lage, die wahren Koeffizienten der Absorption dieser Sekundärstrahlen in verschiedenen Elementen zu bestimmen.

Diese Absorptionskoeffizienten der von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink ausgehenden Sekundärstrahlen habe ich für Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn und Platin berechnet und in untenstehender Tabelle XXIII zusammengestellt.

Ich habe nicht versucht, zu berücksichtigen, daß einige der Strahlen beim Durchgang durch die absorbierende Platte etwas schräg verlaufen, weil die Bedingungen bei allen Versuchen ähnlich waren. Die in der Tabelle XXIII angegebenen Werte sind infolgedessen vermutlich um 2 bis 3 v. H. zu hoch.

Diese Ergebnisse sind in Fig. 10 zeichnerisch dargestellt, und man ersieht aus dieser Figur, daß der Zusammenhang zwischen den Absorptionskoeffizienten für eine Sekundärstrahlung und dem Atomgewicht des strahlenden Körpers innerhalb dieser engen Grenzen für das Atomgewicht bei den meisten absorbierenden Stoffen nahezu ein linearer ist. Ausnahmen waren Eisen und Kupfer, die, wie ich bemerken möchte, zu den untersuchten strahlenden Körpern gehörten.

Tabelle XXIII.

Absorptionskoeffizienten λ.

Strahlender Körper	Absorbierender Körper						
	Al	*Fe*	*Cu*	*Zn*	*Ag*	*Sn*	*Pt*
Zn	97	1073	514	342	1930	1656	3550
Cu	14,3	1159	367	416	2340	1992	4270
Ni	147,3	1229	610	513	2836	2383	5210
Co	175	480	731	625	3456	2890	5970
Fe	216	510	905	789	4050	3500	6520

Die Kurven, welche sich aus Versuchen ergeben haben, in denen Eisen und Kupfer als absorbierende Stoffe verwandt wurden, weisen in ihrer Gestalt auffallende Unregelmäßigkeiten auf.

Es war indessen offenbar, daß die Abweichungen von der normalen Absorption, die sich zeigten, wenn strahlende und absorbierende

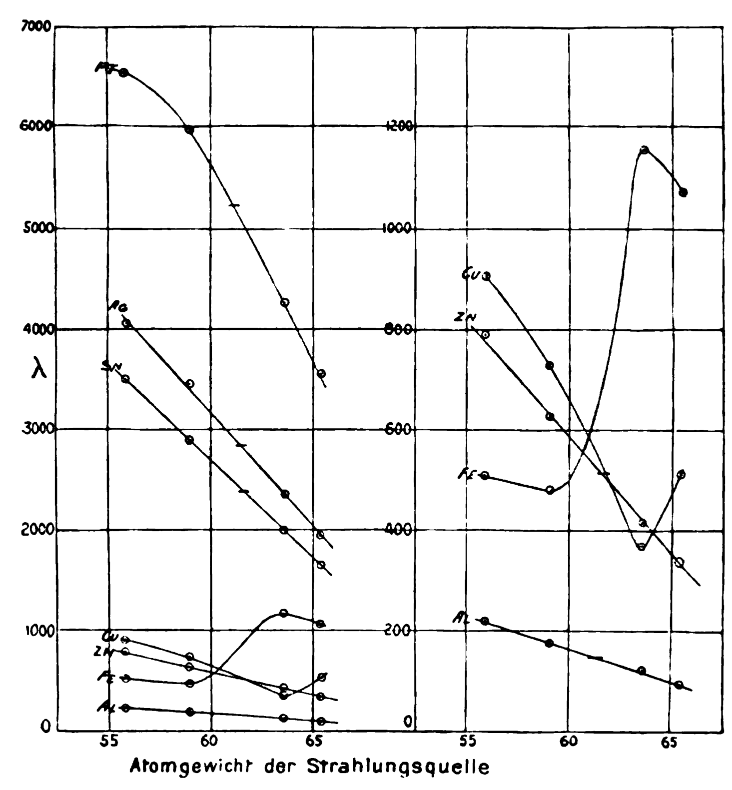


Fig. 10.

Körper dieselben oder benachbarte Atomgewichte hatten, am besten in der Weise erforscht werden konnten, daß man die Absorption der von einem bestimmten Stoffe ausgehenden Strahlung in verschiedenen Elementen untersuchte und den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht des absorbierenden Stoffes und der bewirkten Absorption beobachtete.

Benoist[1]) hat den Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit für ein gewöhnliches Röntgenstrahlenbündel (gemessen durch die Masse eines Prismas vom Einheitsquerschnitt aus einem absorbierenden Stoffe, welches eine gegebene Absorption hervorbringt) und dem Atomgewicht des absorbierenden Stoffes durch eine Kurve dargestellt, ähnlich der in Fig. 11 durch die gestrichelte Linie für Kohle wiedergegebenen.

1) Journ. de Phys. (3) **10**, 653, 1901.

Die Durchlässigkeiten sind hier als Ordinaten und die Atomgewichte der absorbierenden Stoffe als Abszissen aufgetragen.

Die folgende Tabelle XXIV gibt an, welche Masse in Grammen ein Prisma von 1 cm² Querschnitt aus jedem der absorbierenden Stoffe haben muß, damit es 75 v. H. der Strahlung absorbiert, welche von jedem der in Spalte 1 der Tabelle angeführten Stoffe ausgesandt werden.

Bei den Strahlungen, die von Kohle und von Papier ausgehen, sowie bei denen, die von Silber und von Zinn ausgehen, wenn diese Metalle dem Einfluß einer leicht absorbierbaren Primärstrahlung aus-

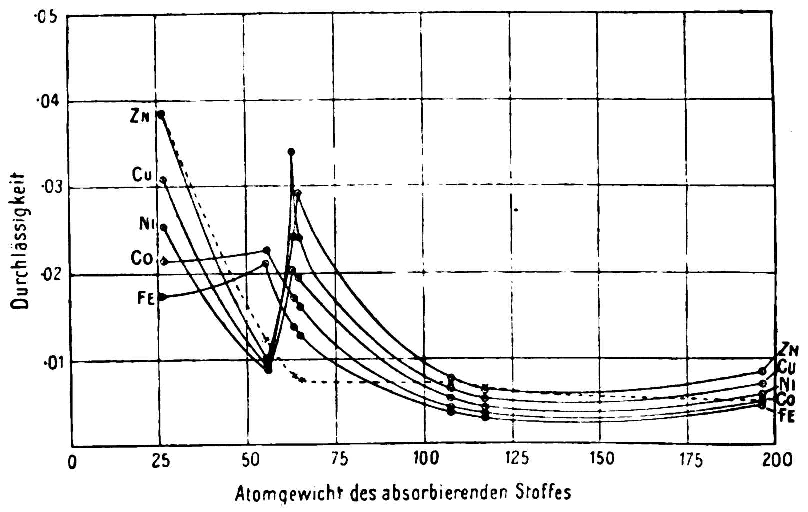


Fig. 11.

gesetzt werden, können die Zahlen nur annäherungsweise richtig sein, da sie in derselben Weise wie für homogene Strahlenbündel berechnet worden sind.

Wenn das Primärstrahlenbündel, wie es Benoist untersucht hat, oder das von einem Stoffe mit niedrigem Atomgewicht, wie Kohle, ausgehende Sekundärstrahlenbündel durch ein solches homogenes Sekundärstrahlenbündel ersetzt wurde, so wurde eine Kurve gewonnen, welche ähnliche Merkmale aufwies; nur trat eine stark ausgesprochene Abweichung in der Nachbarschaft des Atomgewichtes des strahlenden Körpers auf, ein Zeichen für ein anscheinend vorhandenes besonderes Durchdringungsvermögen der von jedem Stoffe ausgesandten Strahlen gegenüber weiteren Schichten desselben Stoffes oder eines Stoffes von benachbartem Atomgewicht.

Tabelle XXIV.

Durchlässigkeit verschiedener Stoffe für Sekundärstrahlen.

Strahlender Stoff	Absorbierender Stoff						
	Al	*Fe*	*Cu*	*Zn*	*Ag*	*Sn*	*Pt*
C	0,114	0,0363	0,0242	0,0225	0,0220	0,0195	0,0151
Fe	0,0173	0,0211	0,0137	0,01265	0,00362	0,00289	0,00457
Co	0,0214	0,0224	0,0170	0,0160	0,00424	0,00350	0,00498
Ni	0,0254	0,00876	0,0203	0,0195	0,00516	0,00425	0,00571
Cu	0,0309	0,00929	0,0338	0,0240	0,00625	0,00508	0,00697
Zn	0,0386	0,0100	0,0241	0,0292	0,00758	0,0061	0,00839
Ag (harte Primärstrahlung)	0,536	0,0896	0,0762	0,0604	0,100	0,082	0,0268
Papier (weiche Primärstrahlung)	0,0714	0,0214	0,0149	0,0156	0,0156	0,0127	0,0104
Ag (weiche Primärstrahlung)	0,0622	0,0221	0,0109	0,0114	0,0131	0,0101	0,0100
Sn (weiche Primärstrahlung)	0,0312	0,0147	0,00703	0,00905	0,00725	0,00634	0,00727

[Die Ordinaten der Kurve für Kohle sind auf ein Drittel ihres wahren Wertes verkleinert worden, um diese Kurve mit den Kurven für die homogenen Sekundärstrahlungen vergleichbar zu gestalten.]

Intensitätsänderung der Primärstrahlen.

Ich habe die Intensität der Primärstrahlen beträchtlich wechseln lassen, und zwar habe ich einmal die Röntgenrohre viel weiter von dem strahlenden Körper fortbewegt und ferner die Intensität der durch die Röntgenrohre gehenden Entladung verändert; dabei gelangten viele verschiedene Strahlungskörper zur Verwendung. Ich habe aber trotzdem keine Änderung im Charakter der Sekundärstrahlen und keine Abweichung von der Proportionalität zwischen diesen und den Primärstrahlen beobachtet.

Bemerkung über Nickel.[1]

Es ist zu beobachten, daß sich Nickel bei all diesen Versuchen über Röntgenstrahlen so verhält wie ein Element, dessen Atomgewicht ungefähr in der Mitte zwischen denen des Kobalts und des Kupfers liegt. Nämlich:

1) Barkla and Sadler, Phil. Mag. (6) **14**, 408, 1907.

1. Die Kurven, welche den Zusammenhang zwischen dem Atomgewicht eines unter dem Einflusse von Röntgenstrahlen stehenden Elementes einerseits und dem allgemeinen Durchdringungsvermögen der von diesem Elemente ausgesandten sekundären Röntgenstrahlen andererseits für alle als absorbierende Körper verwendeten Stoffe darstellen, diese Kurven ergeben für Nickel ein Atomgewicht von ungefähr 61,4. [Aus verschiedenen Versuchen wurden die Werte 61,35, 61,6, 61,45, 61,15 ermittelt.]

2. Viele Versuche zeigen, daß die von einem Element ausgehende homogene Sekundärstrahlung für eben dieses Element besonders durchdringungsfähig und für Elemente, die diesem im Atomgewicht nahestehen, in geringerem Maße durchdringungsfähig ist. Dieses besondere Durchdringungsvermögen ist geradezu ein Maßstab für die Nähe des Atomgewichtes. Die Versuche ergaben nun, daß Nickel dem Kupfer und Kobalt dem Eisen benachbart sei (siehe Theorie).

3. Versuche von J. J. Thomson über die Gesamtionisation, welche besonders durch die leicht absorbierbaren korpuskularen Sekundärstrahlen hervorgerufen wird, wie sie von Elementen ausgesandt werden, die unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen stehen, diese Versuche lieferten für Nickel ein Ergebnis, nach welchem das allgemein angenommene Atomgewicht für Nickel die einzige Ausnahme von der Regel der Zunahme der Ionisation mit der Zunahme des Atomgewichtes des strahlenden Körpers darstellt. Nimmt man für Nickel das vorgenannte Atomgewicht an, so verläuft der Zusammenhang vollkommen regelmäßig.

4. Die Beziehung zwischen dem Atomgewichte eines Elementes und der Absorption der Röntgenstrahlen, die es hervorbringt, wird durch eine kontinuierliche Kurve dargestellt, die keine klar ausgeprägten Unregelmäßigkeiten aufweist, sofern man Nickel ausnimmt. Weist man dem Nickel eine Stellung zwischen Kobalt und Kupfer an, so wird sein Verhalten ganz regelmäßig.

Aus diesen Gründen ist in allen erörterten Beziehungen das Atomgewicht des Nickels hier zu 61,4 angenommen worden, statt des gewöhnlich angenommenen Wertes 58,7. Die Beweisführung zugunsten dieses Atomgewichts kann natürlich nicht mehr leisten, als die Frage nach dem Atomgewicht an die äußerste Grenze der Wahrscheinlichkeit rücken, sie ist aber immerhin außerordentlich stark.

Wenn die Struktur des Atoms eine anomale wäre, so müßten wir erwarten, daß sich das Atom in der einen Hinsicht wie ein Atom von einem bestimmten Atomgewicht und in einer andern Hinsicht wie

ein Atom von einem andern Atomgewicht verhielte; das heißt, wir müßten Unstimmigkeiten zwischen den aus verschiedenen Versuchen sich ergebenden Werten erwarten. Wir können uns nicht zwei verschiedene Systeme vorstellen — ein reales mit dem Atomgewicht 58,7 und ein imaginäres vom Atomgewicht 61,4 —, die in so vielen Eigenschaften sowohl quantitativ als auch qualitativ identisch sein sollten.

Sir James Dewar hat kürzlich eine Neubestimmung des Atomgewichtes nach chemischen Methoden vorgenommen und folgert aus seinen Versuchen, daß der Wert 61,4 unmöglich ist. Ich habe indessen an dem durch diese physikalischen Methoden gegebenen Werte festgehalten.

Schlußfolgerungen aus den Versuchen.

Die hier untersuchten Elemente lassen sich zweckmäßig in vier voneinander unterschiedene Gruppen teilen, nämlich: 1. *H—S*, 2. *Cr—Zn*, 3. *Ag—J*, 4. *W—Bi*; über diese Gruppen lassen sich dann allgemeine Aussagen machen. Einige wenige dazwischen stehende Elemente besitzen Eigenschaften, die zwischen denen der Gruppen vermitteln, zwischen denen die betreffenden Elemente nach der Reihe der Atomgewichte einzuordnen sind. Man darf indessen diese Gruppierung nicht als eine absolute auffassen, sondern nur als eine zweckmäßige Einteilung, auf welche man sich zur Erklärung des Verhaltens der Stoffe hinsichtlich ihrer strahlenden Eigenschaften unter dem Einflusse von Primärstrahlen mit gewöhnlichem Durchdringungsvermögen stützen kann.

Allgemeine Ergebnisse.

Die folgenden Ergebnisse haben sich als durchaus allgemeingültig erwiesen, soweit die bis zur Niederschrift der vorliegenden Veröffentlichung gemachten Beobachtungen reichen.

Alle elementaren Stoffe werden unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen zu einer Strahlungsquelle für sekundäre Röntgenstrahlen.

Die von einem gegebenen Elemente ausgehende Strahlung ist unabhängig von dem physikalischen Zustande des Stoffes und von seiner Vermischung oder Verbindung mit anderen Elementen.

Werden verschiedene Elemente von demselben Primärstrahlenbündel getroffen, so ist das mittlere Durchdringungsvermögen der von diesen Elementen ausgehenden Sekundärstrahlen eine periodische Funktion des Atomgewichtes.

Sekundärstrahlen sind ausnahmslos leichter absorbierbar als die sie erzeugenden Primärstrahlen.

Der Charakter der von irgendeinem Stoffe ausgehenden Sekundärstrahlung ist unabhängig von der Intensität des sie erzeugenden Primärstrahlenbündels.

Die Intensität der von irgendeinem Stoffe ausgehenden Sekundärstrahlung ist proportional der Intensität der sie erzeugenden Primärstrahlung von konstantem Charakter.

Gruppe Wasserstoff—Schwefel.

Die Gruppe der Stoffe, deren Atomgewicht von dem des Wasserstoffs bis zu dem des Schwefels steigt, ist hinsichtlich ihres Verhaltens unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen gewöhnlichen Durchdringungsvermögens die einfachste.

Jedes Element dieser Gruppe sendet, wenn es von einem Bündel weicher oder mäßig durchdringungsfähiger primärer Röntgenstrahlen getroffen wird, eine Sekundärstrahlung aus, die fast genau dasselbe Durchdringungsvermögen hat wie die sie hervorrufende Primärstrahlung.

Das sekundäre Strahlenbündel ist komplex wie das primäre und enthält Strahlen von verschiedenem Durchdringungsvermögen annähernd in denselben Verhältnissen wie das primäre. Die Sekundärstrahlen können demnach als zerstreute Primärstrahlen betrachtet werden, in denen die Bestandteile von verschiedenem Durchdringungsvermögen in demselben Maße zerstreut sind.

In vielen Fällen ist es zwar sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich, einen Unterschied zwischen der Durchdringungsfähigkeit des primären und des sekundären Strahlenbündels unmittelbar durch Versuche nachzuweisen, es scheint aber dennoch, daß die Sekundärstrahlung immer ein wenig stärker absorbierbar ist als die Primärstrahlung. Bei durchdringungsfähigeren Primärstrahlenbündeln ist der Unterschied stärker ausgeprägt. Die Intensität der Strahlung, welche irgendeines dieser Elemente aussendet, ist einfach der Menge der Materie proportional, welche von einem Primärstrahlenbündel von bestimmter Intensität durchlaufen wird; mit anderen Worten: die Intensität der von einem Atom ausgehenden Strahlung ist dem Atomgewicht proproportional. (Ausnahmen siehe in dem Abschnitt „Relative Intensität der Sekundärstrahlung“.)

Die Sekundärstrahlung, welche von irgendeinem dieser Stoffe in einer auf der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung senkrecht stehenden Richtung ausgeht, ist ziemlich vollständig polarisiert, wenn die Strahlen der leicht absorbierbaren Gattung angehören.

Der Betrag der Polarisation in einem Primärstrahlenbündel, wie

er sich mit Hilfe der von diesen Elementen ausgehenden Sekundärstrahlen nachweisen läßt, nimmt mit zunehmendem Durchdringungsvermögen der Strahlen ab.

Die von diesen Elementen ausgehenden Sekundärstrahlen sind in der Richtung, welche der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen entgegengesetzt ist, annähernd doppelt so intensiv wie in einer Richtung, die mit dieser einen rechten Winkel bildet, sofern die Strahlen von der leicht absorbierbaren Art sind. Aus einem bislang unaufgeklärten Grunde sank das Verhältnis bei einigen Versuchen an härteren Strahlen beträchtlich.

Die in den Sekundärstrahlen enthaltene Energie ist annähernd dieselbe, welche seitens freier, unabhängiger Elektronen ausgestrahlt werden würde, wenn deren Anzahl in jedem Atom des strahlenden Stoffes gleich dem Atomgewichte dieses Stoffes wäre.

Gruppe Chrom—Zink.

Die Strahlung, welche von einem Element ausgeht, dessen Atomgewicht zwischen denen des Chroms und des Zinks liegt, wenn dieses Element der Einwirkung von Röntgenstrahlen mäßigen Durchdringungsvermögens ausgesetzt wird, besteht hauptsächlich aus Strahlen eines bestimmten Durchdringungsvermögens. Das Durchdringungsvermögen dieser homogenen Strahlung ist für irgend zwei Elemente nicht dasselbe. Die Absorbierbarkeit dieser Strahlung, die von den Elementen *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn* usw. ausgeht, ist eine abnehmende Funktion des Atomgewichtes des strahlenden Körpers. [Die Absorption in einem Aluminiumblättchen von 0,0104 cm Dicke ändert sich von 94 v. H. für die vom Chrom ausgehende Strahlung bis auf 64 v. H. für die vom Zink ausgehende Strahlung.]

Die Absorbierbarkeit dieser homogenen Strahlung ist unabhängig von der Absorbierbarkeit der sie hervorbringenden Primärstrahlung.

Die Beziehung zwischen der Absorption der von einem Elemente ausgehenden Strahlung in verschiedenen Elementen einerseits und dem Atomgewicht des absorbierenden Stoffes andererseits ist sehr ähnlich der Beziehung, die für ein gewöhnliches primäres Röntgenstrahlenbündel gefunden wurde, mit der Ausnahme, daß die Absorption in dem Element, von dem die Strahlung ausgesandt wird, sowie in Elementen, die diese in der Reihe der Atomgewichte benachbart sind, abnorm klein erscheint. Die von irgendeinem Elemente ausgehende Strahlung erscheint also besonders durchdringungsfähig gegenüber eben

diesem Element und in geringerem Maße gegenüber Elementen von benachbartem Atomgewicht.

Die Intensität dieser homogenen Sekundärstrahlung nach irgendeiner Richtung ist unabhängig von der Lage der Polarisationsebene des sie erzeugenden Primärstrahlenbündels. Die Intensität der homogenen Sekundärstrahlung ist dieselbe in der Richtung, die der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen entgegengesetzt ist, wie in einer Richtung, die hierauf senkrecht steht.

Die Ionisation, welche eins dieser Sekundärstrahlenbündel in einer dünnen Luftschicht hervorbringt, ist mehrere hundertmal so groß wie die seitens der von einer gleich großen Masse eines der Stoffe aus der Gruppe *H—S* ausgehenden Strahlung hervorgerufene.

Die Intensität einer solchen von Kupfer ausgehenden homogenen Strahlung, die von Primärstrahlenbündeln verschiedenen Durchdringungsvermögens hervorgerufen wird, ist innerhalb weiter Grenzen für das Durchdringungsvermögen einfach proportional der seitens der Primärstrahlung in einer dünnen Luftschicht erzeugten Ionisation. — Wenn die Absorbierbarkeit der Primärstrahlung der der homogenen Sekundärstrahlung nahe kommt, so nimmt die Intensität der letzteren ab, und wenn die Primärstrahlung leichter absorbierbar ist als die für Kupfer charakteristische homogene Sekundärstrahlung, so wird diese Sekundärstrahlung nicht mit merkbarer Intensität ausgesandt. (Dieselbe Beziehung zwischen der Primärstrahlung und der homogenen Sekundärstrahlung hat sich bei Versuchen an allen übrigen untersuchten Stoffen als gültig ergeben.)

Der homogenen Strahlung ist eine durchdringungsfähigere beigemischt, welche sich von der zerstreuten Strahlung, wie sie von einem Elemente der Gruppe *H—S* ausgesandt wird, nicht unterscheiden läßt.

Auf Grund von Versuchen über den durchdringungsfähigen Anteil des Sekundärstrahlenbündels scheint dieser der Größenordnung nach die doppelte Intensität zu haben wie die von einer gleich großen Masse eines Elementes der Gruppe *H—S* ausgehende Strahlung.

Die Intensitätsverteilung in der gesamten von einem Elemente der Gruppe *Cr—Zn* ausgehenden Strahlung scheint der Intensitätsverteilung in der von einem Elemente der Gruppe *H—S* ausgehenden Strahlung zu gleichen.

Gruppe Silber—Jod.

Die Strahlung, welche von einem der Elemente in der Gruppe *Ag—J* ausgeht, ist bemerkenswert wegen ihrer Veränderlichkeit in

bezug auf Charakter und Intensität, wenn der Charakter der Primärstrahlung nur in geringem Maße verändert wird.

Das Durchdringungsvermögen der Strahlung wächst mit einer Zunahme des mittleren Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung.

Die Intensität der Strahlung wächst mit einer Zunahme des mittleren Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung.

Eine sehr „weiche“ Primärstrahlung erregt in Silber eine Sekundärstrahlung, welche dieselbe Absorbierbarkeit hat wie die Primärstrahlung.

Diese Strahlung ist heterogen wie die Primärstrahlung.

Diese Strahlung ist ihrer Intensität nach in verschiedenen Richtungen in bezug auf die Polarisationsebene des Primärstrahlenbündels genau in derselben Weise und in demselben Maße verschieden, wie dies bei der Strahlung der Fall ist, die von einem der Elemente aus der Gruppe *H—S* ausgeht.

Die Intensität dieser Strahlung ist fünf- bis sechsmal so groß wie die Intensität der von einer gleich großen Masse eines der Elemente aus der Gruppe *H—S* ausgehenden Strahlung.

Eine harte Primärstrahlung erregt in Silber eine Sekundärstrahlung, die viel durchdringungsfähiger ist als die soeben besprochene Strahlung.

Diese Strahlung ist der Hauptsache nach eine homogene Strahlung.

Diese Strahlung ist ihrer Intensität nach in verschiedenen Richtungen mit Bezug auf die Polarisationsebene des Primärstrahlenbündels nicht verschieden.

Diese Strahlung ist in einer zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung entgegengesetzten Richtung und in einer hierzu senkrechten Richtung gleich intensiv.

Die Intensität ändert sich stark bei einer Änderung im Charakter der Primärstrahlung.

Die seitens des Sekundärstrahlenbündels in einer dünnen Luftschicht hervorgebrachte Ionisation wurde bis zu ungefähr dem Fünfzigfachen der seitens der von einer gleich großen Masse eines Elementes der Gruppe *H—S* ausgehenden Strahlung hervorgebrachten gefunden.

Dieser homogenen Strahlung ist eine kleine Menge einer heterogenen Strahlung beigemischt. Diese ist vermutlich die zerstreute Strahlung.

Wenn das Primärstrahlenbündel nach und nach aus einer sehr weichen in eine viel durchdringungskräftigere Strahlung übergeht, so nimmt die gesamte Sekundärstrahlung schnell an ionisierender Wirkung

zu, und zwar rührt dies offenbar von dem Auftreten des intensiven homogenen Strahlenbündels her; zugleich verschwindet das Anzeichen für die Polarität der Primärstrahlung, das sich in der Verschiedenheit der Intensität der Sekundärstrahlung nach den beiden zueinander senkrechten Hauptrichtungen offenbart, während bei der vom Papier ausgehenden Strahlung dieses Anzeichen noch bestehen bleibt. Die Schnelligkeit, mit welcher der Unterschied in der Verteilung der Sekundärstrahlen verschwindet, ist annähernd von der Größe, wie sie sich aus der Überlagerung der homogenen Strahlen über eine konstante Menge zerstreuter Strahlung ergeben würde.

An der von Zinn ausgehenden Strahlung treten die entsprechenden Veränderungen eher auf als an der von Silber ausgehenden. Der Unterschied in der Intensitätsverteilung, der von der Polarität im Primärstrahlenbündel herrührt, verschwindet bei einem Strahlenbündel, welches weniger durchdringungsfähig ist als das, welches dieselbe Änderung an der von Silber ausgehenden Strahlung hervorbringt.

Ob die heterogene Strahlung, die der Primärstrahlung ähnlich ist, dann noch mit derselben Intensität bestehen bleibt, wenn die homogene Strahlung mit großer Intensität aufgetreten ist, diese Frage ist noch nicht in einer mich befriedigenden Weise endgültig entschieden. Immerhin ließ ein früherer Versuch darauf schließen, daß sie in dem damals untersuchten von Zinn ausgehenden Strahlenbündel nicht vorhanden war. Ich bin der Meinung, daß weitere Versuche erforderlich sind, um dies zu bestätigen.

Gruppe Wolfram—Wismut.

Die von dieser Gruppe von Elementen ausgehende Strahlung scheint nach oberflächlicher Beobachtung der von den Elementen der Gruppe *Cr*—*Zn* ausgehenden sehr ähnlich zu sein.

Das Durchdringungsvermögen der seitens einer gegebenen Primärstrahlung hervorgerufenen Sekundärstrahlung steigt langsam mit einer Zunahme im Atomgewicht des strahlenden Stoffes.

Eine Änderung im Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung ruft eine Änderung im Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlung hervor, die von einem dieser Elemente ausgeht. Diese Änderung ist ausgeprägter als bei den Elementen der Gruppe *Cr*—*Zn*, aber nicht so ausgeprägt wie bei denen der Gruppe *Ag*—*J*.

Die Strahlung ändert sich nicht merklich in bezug auf ihre Intensität nach Richtungen, die mit der Polarisationsebene des Primärstrahlenbündels verschiedene Winkel bilden.

Die Intensitäten der Strahlung in der zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlen entgegengesetzten Richtung und in einer hierzu senkrechten Richtung unterscheiden sich nicht merklich voneinander.

Die ionisierende Wirkung der von einem dieser Elemente ausgehenden Strahlung ist von der Größenordnung der Wirkung, welche seitens der von einem Element der Gruppe *Cr—Zn* ausgehenden Strahlung hervorgerufen wird.

Theorie.

Bei der Schilderung einiger der Versuche über die Sekundärstrahlen ist es erforderlich gewesen, einen Teil der Theorie zu geben. Die Theorie nämlich hat zuerst die Anregung zu den Versuchen gegeben, die für eine weitere Bestätigung eben dieser Theorie nötig waren, und nur durch Einführung der Theorie war es möglich, einen erschöpfenden und verständlichen Bericht über die Versuche zu geben.

Nur auf Grund der elektromagnetischen Impulstheorie der Röntgenstrahlung kann man den Versuch unternehmen, eine Erklärung für die Erscheinungen der sekundären Röntgenstrahlung zu geben. Manche dieser Erscheinungen haben in der Tat in schlagender Weise die Impulstheorie der Röntgenstrahlung bestätigt.

Es gibt zwei verschiedene Gattungen von Sekundärstrahlen, die zweifellos von derselben Natur sind wie die primären Röntgenstrahlen. Die erste Gattung, welche wir betrachten wollen, ist die zerstreute Strahlung; die zweite Gattung ist die homogene Strahlung. Alle an sekundärer Röntgenstrahlung beobachteten Erscheinungen lassen sich aus den bekannten Eigenschaften dieser beiden Gattungen erklären.

Zerstreute Sekundärstrahlung.

Es erscheint unnötig, in eine Erörterung über die Natur der von leichten Atomen ausgehenden Sekundärstrahlen einzutreten, deren Eigenschaften in dieser Arbeit behandelt worden sind; denn es besteht zwischen den Eigenschaften der primären und der sekundären Strahlen nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Beziehung Identität.

Die Identität im Durchdringungsvermögen der von Stoffen mit niedrigem Atomgewicht ausgehenden Sekundärstrahlen und der sie erzeugenden Primärstrahlen — sofern diese Primärstrahlen nicht sehr durchdringungsfähig sind — diese Identität weist darauf hin, daß die sekundären und die primären Impulse von derselben Dicke sind.

Es sei d die Dicke eines primären Impulses. Die Zeit, welche

er braucht, um über irgendeinen Punkt hinwegzugehen, ist gleich $\frac{d}{V}$, wo V seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist.

Die Zeit, während welcher eine Ladung — und eine solche allein kann als eine Strahlungsquelle angesehen werden — beschleunigt wird, sei δt. Die Dicke d des sekundären Impulses, den sie aussendet, muß $V \cdot \delta t$ sein, da V auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieses Impulses ist.

Nun ist aber

$$d = d',$$

wegen der gleichen Absorption der primären und der sekundären Strahlen, folglich ist:

$$d = V \cdot \delta t$$

oder

$$\delta t = \frac{d}{V}.$$

Das heißt: Die Zeit, während der eine der Ladungen, welche sekundär strahlen, beschleunigt wird, muß gleich der Zeit sein, die ein primärer Impuls braucht, um über sie hinweg zu schreiten.

Nun ist die Intensität dieser Sekundärstrahlung in der der Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung entgegengesetzten Richtung doppelt so groß wie in einer hierzu senkrechten Richtung (wenn eine unpolarisierte weiche Primärstrahlung zur Verwendung gelangt); folglich liegen die Richtungen der Beschleunigung der strahlenden Ladungen alle in der Front der über eben diese strahlenden Ladungen hinweggehenden Impulse. Irgendwelche Abweichung hiervon würde zur notwendigen Folge haben, daß das Verhältnis der Intensitäten kleiner als 2 : 1 wäre.

Dies ist an und für sich schon ein mittelbarer Beweis dafür, daß das Sekundärstrahlenbündel, welches in der Richtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Primärstrahlung fortschreitet, geradlinig polarisiert ist.

Der Umstand, daß die Tertiärstrahlung in einer zur Fortpflanzungsrichtung des Primärstrahlenbündels senkrechten Richtung nahezu verschwindet, ist ein Beweis dafür, daß die Richtung der Beschleunigung der strahlenden Ladungen in dem zweiten strahlenden Körper angenähert die Richtung der elektrischen Kraft in den Impulsen sein muß, welche die Sekundärstrahlung ausmachen.

Die von leichten Atomen ausgehenden weichen Sekundärstrahlen rühren sonach von der Beschleunigung her, welche die strahlenden Ladungen in der Richtung der in dem Primärstrahlenbündel enthaltenden elektrischen Kraft und während der Periode des Hinwegschreitens der primären Impulse dieses Strahlenbündels erfahren.

Wir schließen also, daß diese Strahlung hervorgerufen wird durch die Beschleunigung elektrischer Ladungen, und daß diese Beschleunigung eine Folge ist der unmittelbaren Einwirkung der elektrischen Kraft in den über diese Ladungen hinweggehenden primären Impulsen.

Da der Charakter der von leichten Atomen ausgehenden Strahlung, wie sich herausgestellt hat, für die Atome aller Elemente bis zu einem gewissen Atomgewicht aufwärts ähnlich ist, und da die Intensität der Strahlung dem Atomgewicht proportional ist, so ist es naturgemäß, zu schließen, daß die strahlenden Ladungen die Elektronen sind, welche einen Teil der Konstitution des Atoms bilden. Wenden wir die Ergebnisse der von J. J. Thomson angestellten Rechnung auf die Messungen der Intensität der Sekundärstrahlung an, welche von mir ausgeführt worden sind, so finden wir, daß diese Theorie eine starke Stütze erhalten hat.

Die Versuche über Absorption und Polarisation zeigen, daß sich die Elektronen praktisch unabhängig voneinander bewegen; das heißt: die Bewegung eines Elektrons in einem Primärimpulse führt keine merklichen interelektronischen Kräfte ein. Andernfalls würde nämlich ein Elektron mittelbar auch vor der Ankunft und nach dem Vorübergang eines Primärimpulses beschleunigt werden, und demzufolge würde der sekundäre Impuls von größerer Dicke und leichter absorbierbar sein als der primäre; auch würden diese mittelbar wirkenden Kräfte nicht notwendigerweise in der Richtung der elektrischen Kraft im primären Impuls verlaufen, und die Verteilung der Intensität in der Sekundärstrahlung würde sich von der in den Versuchen tatsächlich gefundenen unterscheiden.

Unsere Kenntnis von dem Bau des Atoms ist nicht sicher genug, um uns in den Stand zu setzen, eine Erklärung für die Tatsache zu geben, daß bei Elementen mit höherem Atomgewicht als Schwefel die Intensität dieser zerstreuten Strahlung nicht mehr proportional der Masse Stoff ist, welche seitens eines Primärstrahlenbündels von gegebener Intensität durchlaufen wird; das heißt: daß die von einem Atom ausgehende Strahlung nicht mehr dem Atomgewicht proportional ist.

Wir wissen natürlich nicht, wie sich die Anzahl der in einem Atom vorhandenen Elektronen mit dem Atomgewicht ändert. Es scheint indessen möglich, daß eine zerstreute Strahlung seitens aller Elemente ausgesandt wird. Wenn nämlich die homogene Strahlung ausgeschaltet wurde, so wurde ausnahmslos eine zerstreute Strahlung gefunden, und selbst wenn die homogene Strahlung ausgesandt wurde, lagen starke Anzeichen dafür vor, daß die zerstreute Strahlung ebenfalls ausgesandt wurde.

Über die von Elementen der Gruppe *H*—*S* unter der Einwirkung sehr durchdringungskräftiger Strahlen ausgesandten Sekundärstrahlen sind sorgfältige Versuche noch nicht ausgeführt worden. Es scheint indessen wahrscheinlich, daß die bisher beobachteten Ergebnisse sich sämtlich aus dem Auftreten einer homogenen Strahlung von durchdringungskräftigerer Art als die von den Elementen der Gruppe *Cr*—*Zn* erklären lassen. Es ist kein sicheres Zeichen für irgendwelche Änderung der Intensität der zerstreuten Strahlung mit einer Änderung der Härte der Primärstrahlen erbracht worden; immerhin scheint es wahrscheinlich, daß sich ein solches finden wird. Wegen der Überlagerung der homogenen Strahlung würde ein solches Zeichen in vielen Fällen schwer wahrzunehmen sein.

Homogene Sekundärstrahlen.

Es ist wichtig, die Beweisgründe zu betrachten, die uns zu dem Schlusse führen, daß diese Strahlen sekundäre Röntgenstrahlen und nicht korpuskularer Natur sind.

1. Es ist gezeigt worden, daß diese Sekundärstrahlen, wenn sie auf einen Stoff von niedrigem Atomgewicht — einen Körper der zerstreuenden Klasse mit einem Atomgewicht nicht höher als das des Schwefels — auftreffen, in demselben Verhältnis zerstreut werden wie die unmittelbar aus einer Röntgenröhre hervorgegangenen Primärstrahlen.

2. Die Absorbierbarkeit der von Kupfer ausgehenden Sekundärstrahlen, wenn sie von der Luft zerstreut werden — Tertiärstrahlen — ist dieselbe wie die der unmittelbaren Sekundärstrahlen.

3. Die Beziehung zwischen der Durchlässigkeit eines Stoffes für ein Gemisch dieser homogenen Strahlungen einerseits und dem Atomgewicht des absorbierenden Stoffes andererseits ist gleich der für primäre Röntgenstrahlen gefundenen.

4. Ihr besonderes Durchdringungsvermögen für gewisse Stoffe ist von der Art, wie es anderweitig nie gefunden worden ist, und läßt sich auf Grund irgendwelcher Korpuskularhypothese schwer begreifen.

5. Es ist weder eine elektrostatische noch eine magnetische Ablenkung dieser Strahlen beobachtet worden.

6. Es hat sich ausnahmslos ergeben, daß diese homogenen Sekundärstrahlen von primären Röntgenstrahlen hervorgebracht werden, die durchdringungskräftiger sind als sie selbst. Das erscheint nur dann als eine Notwendigkeit, wenn die primären und die sekundären Strahlen von derselben Natur sind.

Da die homogenen Strahlen von der Natur der Röntgenstrahlen

sind, so müssen wir schließen, daß die Strahlung durch eine Störung der Elektronen wachgerufen wird, die ihrerseits wieder unmittelbar oder mittelbar durch den Durchgang der primären Impulse hervorgebracht wird.

Daß diese Bewegung der Elektronen nicht durch die elektrischen Kräfte in den primären Impulsen geregelt wird, ist durch die Versuche bewiesen, aus denen die gleichförmige Intensitätsverteilung der Sekundärstrahlen hervorgeht, und dadurch, daß bei diesen Sekundärstrahlen die Anzeichen einer Polarisation des Primärstrahlenbündels fehlen, in welchem eine solche Polarisation besteht.

Die Kräfte, welche die zur Strahlung führende Bewegung hervorbringen, müssen also solche sein, welche durch die tatsächliche Verschiebung von Elektronen und nicht unmittelbar durch die Primärimpulse verursacht werden.

Die Homogenität der Strahlung und ihre Unabhängigkeit von den Primärstrahlen lassen auf eine Regelmäßigkeit in der Bewegung schließen, die einfach ein Merkmal des Atoms ist. Es erscheint danach wahrscheinlich, daß die Strahlung durch die freie Schwingung von Elektronen nach der unmittelbar von den Primärimpulsen herrührenden Störung hervorgebracht wird, oder vielleicht durch eine Schwingung, welche als Folge des Ionisierungsvorganges auftritt.

Die letztere Annahme erscheint indessen aus mehreren Gründen recht unwahrscheinlich. Zunächst werden die Elemente der ersten Gruppe (*H*—*S*), wenn sie von einem Röntgenstrahlenbündel von mäßigem Durchdringungsvermögen getroffen werden, zwar ionisiert, indessen hat sich nicht ergeben, daß sie eine charakteristische homogene Strahlung aussenden. Zweitens hat es sich gezeigt, daß die Intensität der von einigen Elementen ausgehenden homogenen Strahlung mindestens mehrere hundertmal erhöht wird, wenn das Durchdringungsvermögen des Primärstrahlenbündels vermehrt wird. Eine derartige Zunahme der Ionisation in irgendeinem Stoffe bei einer Änderung der Primärstrahlung ist niemals beobachtet worden; — allerdings muß zugegeben werden, daß die Ionisation gerade in den hier vorkommenden Stoffen noch nicht untersucht worden ist. Schließlich würde, wenn die Bewegung, welche die Strahlung hervorruft, durch Ionisierung hervorgerufen wird, die Tatsache schwer oder gar unmöglich zu erklären sein, daß die für jedes einzelne Element charakteristische homogene Strahlung nur dann ausgesandt wird, wenn die auf das ausstrahlende Element auffallende Primärstrahlung einer durchdringungskräftigeren

Gattung angehört.[1]) Wenn beispielsweise eine Primärstrahlung auf Silber auftraf, die leichter absorbierbar war als die für Silber charakteristische Sekundärstrahlung, so wurde die letztgenannte Sekundärstrahlung nicht ausgesandt, und es wurde nur allein die zerstreute Strahlung emittiert. Eine Annäherung an eine ähnliche Erscheinung wurde erhalten, wenn Zinn einer Primärstrahlung ausgesetzt wurde; in diesem Falle war aber die Isolierung der zerstreuten Strahlung nicht so vollkommen, weil nämlich die verwendete Primärstrahlung einige Bestandteile enthielt, die einer durchdringungskräftigeren Gattung angehörten. Wenn andererseits die von Kupfer ausgehende homogene Strahlung auf Eisen auftraf, so wurde von dem Eisen eine homogene Sekundärstrahlung (oder im vorliegenden Falle richtiger eine Tertiärstrahlung) ausgesandt, die für Eisen charakteristisch war, weil die Eisenstrahlung leichter absorbierbar ist als die Kupferstrahlung. Der umgekehrte Vorgang trat indessen nicht ein, und wenn Eisenstrahlung auf Kupfer auffiel, so erregte sie im Kupfer keine für Kupfer charakteristische Strahlung. In ähnlicher Weise erregte die von Zink ausgehende Strahlung an Kupfer eine schwache Strahlung, dagegen erregte die von Kupfer ausgehende Strahlung an Zink keinerlei Strahlung, die sich hätte nachweisen lassen. Das erklärt sich aus dem Umstande, daß die Kupferstrahlung leichter absorbiert wird als die Zinkstrahlung. [In jedem einzelnen Falle war natürlich eine zerstreute Strahlung von gewissem Betrage vorhanden. Die vorstehenden Ausführungen finden einfach auf die für jedes einzelne Element charakteristische homogene Strahlung Anwendung.]

Um es nun allgemein auszudrücken, so hat sich herausgestellt, daß die homogene Strahlung, deren Ausstrahlung von irgendeinem Element beobachtet worden ist, stets stärker absorbierbar ist als die Primärstrahlung, durch die sie hervorgerufen wird. Die Elemente, von denen man erwarten sollte, daß ihre charakteristische Strahlung der durchdringungskräftigeren Gattung angehöre als die verwendete Primärstrahlung (H—S, siehe Fig. 4), haben eine wahrnehmbare charakteristische Strahlung nicht ausgesandt.

Wenn wir nun die Art und Weise betrachten, wie die Elektronenschwingungen durch die Primärstrahlung hervorgerufen werden, so

---

1) Wir sagen, eine Strahlung gehöre einer durchdringungskräftigeren Gattung an, wenn sie gegenüber solchen Stoffen, in denen sie eine charakteristische homogene Strahlung nicht erregt, eine höhere Durchdringungsfähigkeit besitzt. Sie ist dann für die Mehrzahl der Stoffe durchdringungskräftiger.

gelangen wir dadurch zu einer Erklärung sowohl hierfür als auch für das, was wir als das besondere Durchdringungsvermögen jeder einzelnen homogenen Strahlung gegenüber dem Element, von der eben diese Strahlung ausgesandt wird, und gegenüber Elementen von benachbartem Atomgewicht bezeichnet haben.

Betrachten wir zunächst einmal den Hingang eines elektromagnetischen Impulses, in welchem die elektrische Kraft nur in einer Richtung verläuft, — das heißt, in welchem die Kraft zwischen der Vorderfläche und der Hinterfläche des Impulses ihre Richtung nicht umkehrt —, betrachten wir also den Hingang eines solchen Impulses über ein System von Elektronen mit einer bestimmten Schwingungsperiode. Wenn der Impuls sehr viel dünner ist als eine halbe Wellenlänge der Strahlung, die ein Elektron aussendet, wenn es in Schwingung versetzt wird, so wird der primäre Impuls, während er über jedes einzelne Elektron hingeht, eine plötzliche Kraft während einer kurzen Zeit ausüben, dabei kinetische Energie an das Elektron abgeben und dieses mit seiner eigenen natürlichen Periode schwingen lassen. In einem solchen Falle findet eine beträchtliche Absorption von Energie der Primärstrahlung statt, und es wird infolgedessen eine Sekundärstrahlung von beträchtlicher Intensität ausgesandt, deren Charakter nur von den das Elektron beherrschenden Kräften abhängig ist. Wenn sich die Dicke des primären Impulses der halben Wellenlänge der Strahlung nähert, die von einem frei schwingenden Elektron ausgeht, so wird die wiederherstellende Kraft in dem Atom wachgerufen, ehe der primäre Impuls vorübergegangen ist, und die Energieabsorption sowie die Intensität der entstehenden Strahlung werden kleiner.

Wenn der primäre Impuls dicker wird als die für die freie Schwingung des Elektrons charakteristische halbe Wellenlänge, so wirkt die wiederherstellende Kraft in dem Atom einer allmählich abnehmenden Verschiebungskraft entgegen und bringt das Elektron in seine ursprüngliche Lage, oder doch angenähert in diese, zurück, sobald der Impuls vorübergegangen ist. Es bleibt wenig oder gar keine Energie in dem Elektron zurück, und infolgedessen wird wenig oder gar keine Strahlung ausgesandt. Eine genaue Lösung läßt sich nur dann geben, wenn wir die Verteilung der elektrischen Kraft in dem primären Impulse und das Gesetz der Kraft kennen, welche die Bewegung der Elektronen leitet.

Wenn das Elektron durch elektrische Kräfte mit einem Körper von großer Masse verbunden wäre, so würden seine Schwingungen einen langen Wellenzug hervorbringen; wenn aber auf das Elektron Kräfte wirkten, die von vielen anderen Elektronen von gleicher oder

vergleichbarer Masse herrührten, so würde seine Energie sich schnell anderen Teilen des Elektronensystems mitteilen, und der von jedem einzelnen Elektron ausgesandte Wellenzug würde ein stark gedämpfter sein und die Eigenschaften eines vereinzelten Impulses besitzen.

Die Theorie erklärt somit den Zusammenhang zwischen der Absorbierbarkeit einer Primärstrahlung und der Intensität der von ihr hervorgerufenen homogenen Sekundärstrahlung, — also das Verhältnis des Wirkungsgrades verschiedener Primärstrahlenbündel hinsichtlich der Erregung einer Sekundärstrahlung.

Es läßt sich auch nachweisen, daß sie eine Erklärung für die Ergebnisse der Versuche über die Absorption der homogenen Strahlen liefert. Allerdings ist es mir nicht gelungen, das, was wir als das besondere Durchdringungsvermögen solcher Strahlen bezeichnet haben, anders als auf Grund dieser Theorie zu erklären.

Die experimentell gefundene Beziehung zwischen der Absorption einer gegebenen Primärstrahlung und der Intensität der durch sie hervorgerufenen Sekundärstrahlung, zeigt, daß die Emission einer homogenen Sekundärstrahlung eine besondere Absorption des Primärstrahlenbündels erfordert. Soweit wir die Energie der homogenen Sekundärstrahlung auf Grund der bereits ausgeführten Versuche beurteilen können, wird diese Energie ganz und gar von dem diese Sekundärstrahlung verursachenden Primärstrahlenbündel geliefert. In Fig. 10 sind die Absorptionskoeffizienten für Strahlen von *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn* in *Al*, *Zn*, *Ag*, *Sn* und *Pt* aufgetragen. In jedem dieser Fälle ist die absorbierte Strahlung nicht imstande, eine für den absorbierenden Stoff charakteristische homogene Strahlung wachzurufen, weil die letztere einer durchdringungskräftigeren Gattung angehört. Die Kurven sind einander ähnlich. Wenn aber der absorbierende Stoff Eisen ist, so vermag die von Kobalt ausgehende Strahlung, da sie ein wenig durchdringungskräftiger ist, im Eisen eine schwache Sekundärstrahlung (oder in diesem Falle eine Tertiärstrahlung) wachzurufen, und wir haben eine geringe Extra-Absorption, und die Absorption der Kobaltstrahlung ist daher ein wenig größer, als wir nach der Vergleichung mit den vorstehend erwähnten Kurven erwarten würden. Die vom Nickel ausgehende Strahlung, die viel durchdringungskräftiger ist, vermag eine intensive Strahlung im Eisen wachzurufen und wird ungeheuer stark absorbiert (siehe Tabelle XXIII). Das zeigt sich in dem plötzlichen Anstieg der Kurve für *Fe*.[1]) Jenseits des Wertes für

1) Die Absorption der vom Nickel ausgehenden Strahlung im Eisen ist in Fig. 10 nicht dargestellt.

Cu (als strahlenden Stoff) scheint die Absorption wieder in gewöhnlicher Weise abzunehmen, denn die Absorption der Zinkstrahlung ist etwas geringer als die der Kupferstrahlung. Es ist somit der Punkt erreicht, wo die Änderung des Durchdringungsvermögens der absorbierten Strahlung keinen Unterschied im Verhältnis zwischen dem Betrage der homogenen Sekundärstrahlung und der Ionisation in Luft hervorbringt, wie Fig. 9 für *Cu*, statt für das im vorliegenden Falle benutzte Eisen, zeigt. Die Kurve für *Cu* (in Fig. 10) läßt sich in ähnlicher Weise erklären.

Die Kurven (Fig. 11), welche die Durchlässigkeit verschiedener Metalle für homogene Strahlen darstellen, lassen sich auf Grund derselben Hypothese erklären. Betrachten wir beispielsweise die Absorption der von Zink ausgehenden Strahlung, wie sie durch die mit *Zn* bezeichnete Kurve dargestellt wird, so sehen wir, daß Aluminium, in dem eine Zinkstrahlung keine homogene Sekundärstrahlung erregt, ziemlich durchlässig ist; Eisen, in dem eine intensive Strahlung hervorgerufen wird, ist sehr undurchlässig; Kupfer ist viel durchlässiger, da die Zinkstrahlung, die nur wenig durchdringungskräftiger ist als die für Kupfer charakteristische Strahlung, nur eine schwache Strahlung zu erregen vermag; Zink, in dem die Zinkstrahlung eine Strahlung von merklichem Betrage zu erregen außerstande ist, ist durchlässiger. Silber, Zinn und Platin sind für die Zinkstrahlung sehr undurchlässig, obschon in ihnen keine homogene Strahlung erregt wird. Bei diesen schwereren Metallen ist indessen die Gesamtabsorption aus allen Gründen groß, und es ist daher wahrscheinlich der unmittelbar mit der homogenen Sekundärstrahlung zusammenhängende Teil der Absorption viel kleiner. Selbst wenn er einen gleichen Teil der Gesamtabsorption bilden würde, würde er in der Figur nicht so deutlich ausgeprägt sein, weil die Ordinaten so klein sind, und wegen des Umstandes, daß keine Strahlung vorhanden ist, die die homogene Strahlung zu erregen vermag und gleichzeitig in ihrem allgemeinen Durchdringungsvermögen nur wenig von der Zinkstrahlung abweicht, mit der sie verglichen werden könnte. Im Vergleich mit der Kurve für Kohle erscheinen die Metalle Silber, Zinn und Platin allerdings für die Zinkstrahlung durchlässiger, aber die Absorptionen sind nicht abnorm genug, um mit Sicherheit etwas darüber aussagen zu können.

Indessen hat sich ergeben, daß die von Silber ausgehende Strahlung gegenüber Silber und Zinn viel durchdringungskräftiger ist als gegenüber Eisen, Kupfer, Zink und Platin (vgl. Tabelle XXIV), und daß sie somit in diesen Metallen dieselbe Erscheinung zeigt.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Absorption der Primärstrahlung mit der Emission der homogenen Sekundärstrahlung untrennbar verknüpft ist — die beiden nehmen miteinander zu und ab —, und daß die Energie der Primärstrahlung, die dergestalt mit der Sekundärstrahlung verbunden ist, einen beträchtlichen Bruchteil der gesamten absorbierten Energie ausmacht.

Somit kann man die Eigenschaft, von der wir früher als von dem besonderen Durchdringungsvermögen der homogenen Strahlungen gesprochen haben, durch den Umstand erklären, daß ein Impuls, der dicker, gleich dick, oder nur unbedeutend dünner ist als ein für die freie Bewegung eines Elektrons charakteristischer Impuls, aus den angegebenen Gründen an dieses Elektron nur wenig von seiner Energie abgibt.

Es entsteht nun die Frage, ob alle im Atom vorhandenen Elektronen Quellen dieser Sekundärstrahlung sind. Wenn das der Fall wäre, so müßten wir auf Grund der Theorie, die wir gegeben haben, erwarten, daß, wenn ein Primärimpuls so dick oder dicker wird als der durch die freie Schwingung des Elektrons hervorgerufene, daß dann die Zerstreuung gestört werden und die Intensität der zerstreuten Strahlung nicht von dem Charakter der Primärstrahlung unabhängig sein würde, wie wir es für leichte Atome gefunden haben. Wenn deren charakteristische homogene Strahlung nicht stärker absorbierbar ist als die Kupferstrahlung — und das erscheint höchst unwahrscheinlich —, so deutet das darauf hin, daß nicht mehr als ein sehr geringer Bruchteil aller Elektronen, welche die Strahlung zerstreuen, die mögliche Quelle der charakteristischen homogenen Strahlung bilden können.

Wir würden ferner erwarten, daß seitens solcher Elektronen, die Atome bilden wie die der Elemente *Fe*, *Cu* usw., Strahlungen von sehr verschiedenem Durchdringungsvermögen ausgesandt werden.

Nehmen wir andererseits an, daß die Impulsdicke in der auf Eisen auftreffenden Primärstrahlung 10^{-8} cm sei (vgl. die Beugungsversuche von Haga und Wind), und daß die Absorption so ist, wie sie bei weit auseinanderliegenden Impulsen auftreten würde, so würde die zur Hervorbringung der beobachteten Absorption erforderliche Anzahl von Elektronen von der Größenordnung Eins auf ein Atom Eisen sein. Indessen sind noch zu viele Punkte unsicher, als daß man einer Berechnung der Anzahl der strahlenden Elektronen irgendwelche Bedeutung beilegen könnte.

Nichtsdestoweniger scheint es auf Grund anderweitiger Betrachtungen wahrscheinlich, daß nur ein kleiner Bruchteil der Gesamtzahl aller Elektronen Quellen der homogenen Strahlung bildet. Möglicher-

weise wird, obschon der Ionisierungsvorgang die Strahlung nicht erzeugt, die Bewegung, welche die Strahlung hervorbringt, nur in einem solchen Atom wachgerufen, das ionisiert worden ist.

Dieser Gegenstand bedarf noch weiterer Untersuchung.

Die im vorstehenden aufgestellte Hypothese erfordert zwar zu ihrem Beweise noch weitere Versuche; immerhin aber liefert sie eine Erklärung für die hauptsächlichen beobachteten Erscheinungen.

Liverpool, 28. April 1908.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 29. April 1908.)

Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck.

Von W. J. Humphreys.

Die Zunahme der Wellenlänge von Spektrallinien infolge einer Zunahme des Druckes des ihre Emissionsquelle umgebenden Gases wurde experimentell untersucht von Humphreys und Mohler[1]) (Bogen), Mohler[2]) (unterbrochener Bogen im Vakuum), Ames und Humphreys[3]) (Bogen), Humphreys[4]) (Bogen), Huff[5]) (Bogen), Hutton und Petavel[6]) (Bogen), Hale und Kent[7]) (Funke), Anderson[8]) (Funke), Duffield[9]) (Bogen) und Dufour[10]) (Absorptionsbanden) und theoretisch studiert von Schuster[11]), Fitzgerald[12]), Wilsing[13]), Godfrey[14]), Humphreys[15]), Larmor[16]) und Richardson[17]).

---

1) Astrophys. Journ. **3**, 144, 1896.

2) Astrophys. Journ. **4**, 175, 1896.

3) Johns Hopkins Univ. Circ. **16**, 41, 1897; Phil. Mag. (5), **44**, 119, 1897.

4) Astrophys. Journ. **4**, 249, 1896; **6**, 169, 1897; **22**, 271, 1905; **23**, 233, 1906.

5) Astrophys. Journ. **14**, 41, 1901.

6) Phil. Mag. (6), **6**, 569, 1903.

7) Astrophys. Journ. **17**, 159, 1903; Publications of the Yerkes Observatory **3**, II, 1907.

8) Astrophys. Journ. **24**, 221, 1906.

9) Report Brit. Assoc. York, S. 481, 1906; Proc. Roy. Soc. **79**, 597, 1907; Trans. Roy. Soc. **208**, 111, 1908.

10) C. R. **145**, 173 und 757, 1907; Le Radium **5**, 86, 1908.

11) Astrophys. Journ. **3**, 292, 1896. — 12) Astrophys. Journ. **5**, 210, 1897. — 13) Astrophys. Journ. **7**, 317, 1898. — 14) Astrophys. Journ. **8**, 114, 1898. — 15) Astrophys. Journ. **6**, 169, 1897; **23**, 233, 1906; **27**, 194, 1908. — 16) Astrophys. Journ. **26**, 120, 1907. — 17) Phil. Mag. (6), **14**, 557, 1907. —

Im allgemeinen wurden die Beobachtungen in der Weise angestellt, daß die Lichtquelle in einem starkwandigen, mit einem durchsichtigen Fenster versehenen Gefäß untergebracht war und in dieses Luft oder ein anderes Gas bis zu dem gewünschten Druck eingepumpt wurde. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Spektrum wurde mit demjenigen verglichen, welches von derselben Quelle auf derselben Platte bei atmosphärischem Druck erhalten wurde.

In allen Fällen wurden große Rowlandsche Konkavgitter verwendet. Diese waren sorgfältig in jeder Hinsicht adjustiert und gegen zufällige Störungen geschützt. Auf diese Weise wurden einige hundert guter Platten erhalten und ausgemessen und zwar von mehreren Beobachtern, welche unter verschiedenen Bedingungen arbeiteten und bei Drucken, die angenähert von Null bis 101 Atmosphären variierten.

Es ist kein besonders ausgezeichneter Apparat erforderlich, um an den empfindlichsten Linien den Druckeffekt zu demonstrieren; indes für zuverlässige quantitative Messungen sind die besten Hilfsmittel kaum gut genug.

In einer seiner ersten Abhandlungen faßt Humphreys[1]) die Resultate folgendermaßen zusammen.

1. Eine Zunahme des Druckes hat zur Folge, daß alle isolierten Linien in der Richtung nach Rot verschoben werden.

2. Diese Verschiebung ist proportional der Zunahme des Druckes.

3. Sie hängt nicht ab von dem Partialdruck des leuchtenden Gases oder Dampfes, sondern von dem Gesamtdruck.

4. Die Verschiebung ist nahezu oder ganz unabhängig von der Temperatur.

5. Die Bandenlinien werden nicht verschoben (Aluminiumoxyd- und Cyanbanden).

6. Die Verschiebungen zusammengehöriger Linien eines Elementes sind proportional den Wellenlängen der Linien.

7. Verschiedene Linienserien werden in verschiedenem Maße verschoben. Kayser und Runges Hauptserie, erste und zweite Nebenserie werden für dieselbe Wellenlänge und denselben Druck in dem Verhältnis 1 : 2 : 4 verschoben.

8. Die ähnlichen Linien eines Elementes (obzwar nicht zu einer erkannten Serie gehörig) werden gleich stark verschoben, aber in verschiedenem Betrage verglichen mit Linien, die sich unähnlich verhalten.

9. Die Verschiebungen der ähnlichen Linien verschiedener Metalle

1) Astrophys. Journ. **6**, 169, 1897.

verhalten sich in sehr vielen Fällen wie die absoluten Temperaturen der Schmelzpunkte der Metalle.

10. Die Verschiebungen der ähnlichen Linien verschiedener Elemente verhalten sich zueinander angenähert wie die Produkte aus den linearen Ausdehnungskoeffizienten und den Quadratwurzeln der Atomvolumina der Elemente im festen Zustand.

11. Analoge oder ähnliche Linien von Elementen derselben Untergruppe des periodischen Systems zeigen eine Verschiebung proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht.

12. Die Linien derjenigen Elemente, welche im festen Zustand die größten linearen Ausdehnungskoeffizienten haben, zeigen die größten Verschiebungen. Das Umgekehrte ist auch richtig.

13. Die Verschiebung ähnlicher Linien ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes.

In einer viel späteren Abhandlung, in welcher die Resultate für Drucke bis zu 101 Atmosphären mitgeteilt werden, kommt Humphreys [1]) zu den nachstehenden Folgerungen.

„1. Die Helligkeit des Bogens wird beträchtlich größer, wenn der Druck der atmosphärischen Luft, in der alle Untersuchungen ausgeführt wurden, erhöht wird. Welche Wirkung ein völlig träges Gas haben würde, kann ich nicht sagen. Vermutlich wird die Zunahme der Helligkeit durch das stärkere Wegbrennen der Elektroden bewirkt; möglicherweise ergibt sich infolge des erhöhten Widerstandes und verkürzten Bogens eine größere Konzentration der Energie und eine entsprechende Erhöhung der Temperatur, obzwar der Einfluß des Druckes auf die Temperatur des Lichtbogens eine offene Frage zu sein scheint.

2. Umkehrungen sind entschieden ausgesprochener und häufiger bei hohen als bei mäßigen Drucken und zwar besonders im ultravioletten Gebiet. Dies rührt wahrscheinlich von einer dichteren den Bogen umgebenden Schicht absorbierender Dämpfe her und mag sich wie 1. erklären aus dem stärkeren Wegbrennen der Elektroden.

3. Erhöhung des Druckes scheint die Breite aller Linien zu vergrößern, obzwar ganz ungleich, und sie etwas verwaschen besonders an den Kanten zu machen. Gelegentlich finden sich auf gewissen Platten Linien, welche bei hohem Druck schmäler erscheinen; aber wahrscheinlich rührt dies von einer Abnahme der Belichtungsintensität her, da sie unter diesen Umständen ziemlich schwach sind, und darum an ihren Orten lediglich das Intensitätsmaximum zeigen.

1) Astrophys. Journ. **23**, 233, 1906.

4. Die Kohle-(Cyan)-Bandenlinien werden, wenn überhaupt, nicht merklich verschoben, selbst nicht bei den höchsten angewendeten Drucken, obgleich sie wie die charakteristischen Linien der Elemente verbreitert werden.

5. Die Wellenlängen aller übrigen untersuchten Linien wachsen angenähert proportional der Zunahme des Druckes bis zu dessen höchsten realisierten Werten; indes ist diese Zunahme der Verschiebung sehr verschieden, sowohl für verschiedene Elemente als auch selbst für verschiedene Linien desselben Elementes.

6. Der Betrag der Verschiebung einer gegebenen Linie ist praktisch derselbe, mag sie umgekehrt sein oder nicht; es wird also die Emission und Absorption ähnlich und gleich beeinflußt.

7. Im allgemeinen scheint die Druckverschiebung von Spektrallinien mit der Wellenlänge zuzunehmen; aber wahrscheinlich gilt dies nur von den Linien derselben Serie. Jedenfalls ist es nicht zutreffend im Falle von Eisen, Nickel und anderen Elementen, deren Linien zu vielen Serien oder zu keiner zu gehören scheinen.

8. Soweit ich es auf Grund der spärlichen numerischen Angaben über den Zeeman-Effekt beurteilen kann, werden im allgemeinen diejenigen Linien, welche stark durch ein Magnetfeld zerlegt werden, weit durch Druck verschoben. Und umgekehrt werden diejenigen, z. B. die Bandenlinien, welche, wenn überhaupt, nur einen geringen Zeeman-Effekt zeigen, nur wenig oder überhaupt nicht durch Druck verschoben.

9. Die relativen Intensitäten der Linien bei hohen und niedrigen Drucken variieren außerordentlich. Im allgemeinen nimmt die Intensität von Titanlinien mit wachsendem Druck zu, während sich Eisen in dieser Hinsicht ganz unregelmäßig verhält; einige seiner Linien werden mit wachsendem Druck intensiver, während andere schwächer werden und eine Anzahl anderer bei 40 Atmosphären sogar verschwindet. Zu der letzteren gehören 4222,32, 4250,28, 4299,42, 4878,33, 5049,94 und 5191,56.

10. Die Verschiebung von Spektrallinien scheint in der Hauptsache eine Funktion des Gesamtdruckes, nicht des Partialdruckes zu sein; d. h. die Verschiebung einer Linie hängt, wenn überhaupt, nicht nennenswert ab von der Menge der Substanz, welche die betreffende Linie im Bogen emittiert. Unter anderen hat Kayser gezeigt, daß dies bei atmosphärischem Druck gilt; wenn dies bei einem Druckwert der Fall ist, so ist kein Grund ersichtlich, warum es nicht ebensogut bei anderen Drucken zutreffen sollte.

11. Die Zunahme der Wellenlänge von Spektrallinien ist nur ein geringer Bruchteil des Betrages, der zu erwarten wäre, wenn die leuchtenden Teilchen wie Hertzsche Oszillatoren sich verhielten."

Wie in der Originalabhandlung ausführlich dargelegt wurde, ist der Satz 11 auf die Annahme basiert, daß die Definition der Dielektrizitätskonstanten eines Gases für das Innere der Atome des Gases seine Gültigkeit behält.

Die Resultate der Untersuchung Duffields [1]) über den Eisenlichtbogen werden von ihm in folgenden Sätzen zusammengestellt:

„I. Verbreiterung.

1. Bei Zunahme des Druckes werden alle Linien breiter.

2. Die Verbreiterung ist verschieden groß für verschiedene Linien; einige werden bei hohen Drucken beinahe Bänder, andere bleiben relativ scharf.

3. Die Verbreiterung kann symmetrisch oder unsymmetrisch sein; im zweiten Falle ist sie größer auf der roten Seite.

II. Verschiebung.

1. Durch Druck wird der intensivste Teil einer jeden Linie von dem Ort verschoben, den sie bei einem Druck von einer Atmosphäre einnimmt.

2. Sowohl umgekehrte als helle Linien werden verschoben.

3. Bei Zunahme des Druckes erfolgt die Verschiebung nach dem roten Ende des Spektrums.

4. Die Verschiebung ist reell und rührt nicht her von einer unsymmetrischen Verbreiterung.

5. Die Verschiebungen sind verschieden für verschiedene Linien.

6. Die Linien des Eisenbogens können in Serien gruppiert werden nach den Größen ihrer Verschiebungen.

7. Auf diese Weise können drei Gruppen voneinander unterschieden werden; die Verschiebungen der Gruppen I, II, III verhalten sich angenähert zueinander wie 1 : 2 : 4. (Die Existenz einer vierten wird durch das Verhalten zweier Linien angedeutet; indes erfordert dieser Punkt weitere Aufklärung; 1 : 2 : 4 : 8 dürfte die angenäherte Beziehung zwischen den Verschiebungen der vier Gruppen sein.)

8. Obzwar alle untersuchten Linien, zwei vielleicht ausgenommen,

1) Duffield, Proc. Roy. Soc. **79**, 597, 1907; Trans. Roy. Soc. **208**, 111, 1908.

in die eine oder andere dieser Gruppen fallen, so verhalten sich doch die Linien einer jeden Gruppe beträchtlich untereinander verschieden hinsichtlich der Größe ihrer Verschiebungen.

9. Die Beziehung zwischen Druck und Verschiebung ist im allgemeinen linear; einige bei 15, 20 und 25 Atmosphären Druck erhaltene Spektrogramme geben indes Werte, welche dieser Beziehung sich nicht fügen. Andere bei 15 und 25 Atmosphären erhaltene Spektrogramme liefern Werte, welche mit ihr verträglich sind.

10. Die abnormalen Werte sind angenähert doppelt so groß wie diejenigen, welche die Werte bei anderen Drucken verlangen würden, wenn die Verschiebung uneingeschränkt eine stetige und lineare Funktion des Druckes wäre.

11. Auf den Spektrogrammen, welche abnormale Verschiebungen zeigen, sind die Umkehrungen zahlreicher und breiter als auf den Platten, welche normale Werte geben; und es besteht wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen dem Vorkommen abnormaler Verschiebungen und der Tendenz der Linien sich umzukehren.

III. Umkehrung.

1. Bei Erhöhung des Druckes werden die Umkehrungen zunächst zahlreicher und breiter.

2. Die Umkehrungstendenz der Linien erreicht ein Maximum in der Nähe von 20 bis 25 Atmosphären; eine weitere Erhöhung des Druckes reduziert ihre Zahl und Breite.

3. Es erscheinen auf den Spektrogrammen zwei Arten von Umkehrung, nämlich eine symmetrische und eine unsymmetrische.

4. Innerhalb des untersuchten Druckbereichs zeigen die Umkehrungen keine Tendenz, ihre Art zu ändern.

5. Im Falle der unsymmetrisch umgekehrten Bogenlinien entspricht der umgekehrte Teil im allgemeinen nicht dem intensivsten Teil der Emissionslinie, indem er gewöhnlich auf seiner brechbareren Seite liegt.

6. Die Verschiebungen der umgekehrten Teile der unsymmetrisch umgekehrten Linien der Gruppe III sind ungefähr halb so groß wie die Verschiebungen der entsprechenden Emissionslinien. In der Tat fallen die umgekehrten Teile der Linien der Gruppe III angenähert in Gruppe II.

7. Eine Beziehung zwischen der Reihenfolge der Umkehrung und der Schwingungszahl, wie sie im Funken vorhanden ist, wurde beim Eisenbogen in dem untersuchten Bereich von Wellenlänge und Druck nicht beobachtet.

IV. Intensität.

1. Die Intensität des vom Eisenbogen emittierten Lichtes ist bei hohen Drucken viel größer als bei normalem atmosphärischem Druck.

2. Es wird die relative Intensität der Linien durch Druckerhöhung geändert."

Dufour hat die Wellenlängen der Absorptionslinien und Banden von Stickstoffdioxyd (NO_2) und Brom bei verschiedenen Dichten untersucht. In jedem Falle benutzte er eine Gassäule von bestimmter Länge und variierte die Dichte des Gases. Als Lichtquelle diente der Krater des positiven Poles einer gewöhnlichen elektrischen Lampe. Er kommt zu folgenden Schlüssen[1]).

„1. Eine Erhöhung des Druckes macht alle Linien der Absorptionsbanden des Dampfes von Stickstoffdioxyd und Brom breiter und weniger scharf.

2. Gewisse Linien dieser Spektra behalten ihre Wellenlänge unabhängig vom Druck bei.

3. Für andere von mir bezeichneten Linien wächst die Wellenlänge mit steigendem Druck. Die Größenordnung der Variation der Wellenlänge beträgt einige Hundertstel einer Ångström-Einheit für eine Änderung des Druckes um eine Atmosphäre.

4. Eingehender wurden die Linien $\lambda = 5532{,}4$ und $\lambda = 5649{,}2$ des Absorptionsspektrums von gasförmigem Stickstoffdioxyd und die Linien $\lambda = 5532{,}6$ und $\lambda = 5535{,}4$ des Bromdampfes studiert; an ihnen wurde die Proportionalität zwischen Zunahme der Wellenlänge und Zunahme des Druckes bestätigt.

Für die zwei ersten Linien ergab sich eine Variation der Wellenlänge von 0,017 Å bei einer Variation des Druckes um 1 Atmosphäre, für die zwei letzten von 0,026 Å unter den gleichen Bedingungen.

5. Falls eine Beziehung zwischen dem Phänomen der Variation der Wellenlänge unter dem Einfluß einer Druckänderung und dem Zeeman-Phänomen existiert, so ist dieser Zusammenhang vielleicht beim Stickstoffdioxyd, aber nicht beim Brom vorhanden.

Ich finde in der Tat, daß alle Absorptionslinien der Stickstoffoxyde, welche empfindlich gegen den Druck sind, durch ein Magnetfeld beeinflußt werden; das gleiche gilt übrigens für einige andere Linien, deren Wellenlänge mit dem Drucke nicht zu variieren scheint. Bei Brom dagegen habe ich nicht eine einzige Linie seiner Absorptions-

1) Dufour, Le Radium 5, 86, 1908.

banden gesehen, welche die geringste Änderung selbst durch ein ziemlich starkes Magnetfeld erführe."

Die nachstehenden Tabellen enthalten praktisch alle gemessenen Verschiebungen, soweit sie veröffentlicht worden sind. Es sind die wirklichen beobachteten Drucke angegeben; da das Vergleichsspektrum immer bei Atmosphärendruck erhalten wurde, so beträgt die Druckdifferenz in Atmosphären, von der die Verschiebung herrührte, in jedem Falle gerade eine Atmosphäre weniger als die Zahl an der Spitze einer jeden Kolumne.

Huffs Werte sind nicht mitgeteilt. Er beschränkte seine Untersuchung auf eine einzige Linie des Cadmiums, λ 4800, und suchte festzustellen, 1. ob die Verschiebung eine lineare Funktion des Druckes ist, 2. ob sie abhängt von der Dichte des sie emittierenden Dampfes.

Er kommt zu dem Schlusse, daß die Verschiebung eine lineare Funktion des Druckes bis zu 8 Atmosphären ist, daß sie aber oberhalb dieses Druckes etwas rascher wächst. Indes beschränkten sich seine Beobachtungen auf 10,5 Atmosphären, umfassen also einen zu kleinen Variationsbereich, als daß sie definitiv jene Frage entscheiden könnten. Außerdem bestätigen spätere Untersuchungen anderer Autoren bei viel höheren Drucken die angenähert lineare Beziehung.

Indem er reines Cadmium und Cadmiumlegierungen benutzte, erhielt er unregelmäßige Werte, die man dahin interpretieren könnte, daß die Verschiebung einer Spektrallinie hauptsächlich von dem Partialdruck des emittierenden Dampfes abhängt. Auch dieses Resultat ermangelt der Bestätigung durch spätere Untersuchungen anderer Autoren. Es erscheint in der Tat sichergestellt, daß bei atmosphärischem Druck die Wellenlänge einer Spektrallinie unabhängig von der Dampfdichte ist, und wenn diese Unabhängigkeit bei einem Druck gilt, so gilt sie vermutlich bei allen anderen.

Hutton und Petavel machten keine Messungen. Sie zeigten lediglich die starke Tendenz von Linien, bei hohen Drucken sich umzukehren und bemerkten, daß bei 100 Atmosphären eine Verschiebung auftrat.

Absichtlich werden hier nicht berücksichtigt die Wirkungen verschiedener Lösungsmittel auf die Lage von Absorptionsbanden und das Verhalten von Funkenlinien bei Erzeugung in Flüssigkeiten und ebenso alle Angaben, welche auf die strittige Frage des Druckes im Funken und die daraus resultierende Verschiebung von Funkenlinien sich beziehen.

Tabelle I.

(Humphreys, Astrophys. Journ. **6**, 169, 1897.)

Aluminium.

λ	4¼ Atm.	4¾ Atm.	6 Atm.	7 Atm.	7½ Atm.	9 Atm.	10½ Atm.	10¾ Atm.	11¾ Atm.	12¾ Atm	14 Atm.
3082,27				0,038		0,038					
3092,95				0,040		0,038					
3944,16		0,017	0,029					0,044	0,049	0,048	0,068
3961,68	0,017	0,025	0,026	0,037	0,036		0,044	0,040	0,057	0,052	0,076

Antimon.

λ	6¾ Atm.
3267,6	0,021

Arsen.

λ	8½ Atm.	9 Atm.	10 Atm.
2745,09			0,020
2780,30			0,022
2860,54			0,020
2898,83	0,020	0,018	

Baryum.

λ	7 Atm.	8 Atm.	8½ Atm.	10 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	12 Atm.
3910,04							0,117
3935,87							0,119
3993,60							0,126
4432,13	0,045						0,078
4506,11	0,036					0,056	0,069
4554,21	0,023		0,024	0,032	0,034	0,040	
4726,63							0,135
4934,24			0,023	0,034			
5535,69	0.032	0,052		0,056	0,068		0,080

Beryll (Glucinum).

λ	7½ Atm.
3130,6	0,011
3321,3	0,019
3321,5	0,019

Blei.

λ	9 Atm.	11 Atm.	11¼ Atm.	13½ Atm.
3639,73				0,063
3683,62				0,070
4058,04	0,049	0,055	0,049	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Bor.

λ	8 Atm.	8½ Atm.	9 Atm.	9¼ Atm.
2496,87	0,019	0,023	0,023	0,025
2497,82	0,018	0,018	0,022	

Cadmium.

λ	7 Atm.	7½ Atm.	8 Atm.	9 Atm.	9½ Atm.	10 Atm.	10½ Atm.
3081,03	0,040			0,060			
3133,29	0,048			0,051			
3252,63		0,031			0,047	0,056	
3261,17					0,018		
3403,74					0,029		0,025
3466,33					0,020		0,025
3467,76					0,027	0,018	0,020
3610,66						0,020	
3613,04					0,016	0,019	
4678,35				0,054	0,079		
4800,08			0,043	0,048	0,070		
5086,08	0,053	0,059	0,063	0,067	0,070		0,082
6438,68							0,112 [1]

[1] Auf diesen Druck reduziert aus mehreren okularen Beobachtungen von seiten verschiedener Personen und bei verschiedenen Drucken auf Grund der Annahme, daß die Verschiebung proportional dem Druck ist

Cäsium.

λ	6 Atm.	7 Atm.
4555,44	0,138	0,123
4593,34	0,095	0,078

Calcium.

λ	3 Atm.	4½ Atm.	5 Atm.	6 Atm.	7 Atm.	8 Atm.	9 Atm.	10 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	12½ Atm	14½ Atm.
3158,98						0,042	0,047					
3179,45						0,037						
3933,83									0,025	0,024	0,028	
3968,63									0,022	0,026	0,033	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Calcium.

λ	3 Atm.	4½ Atm.	5 Atm.	6 Atm.	7 Atm.	8 Atm.	9 Atm.	10 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	12½ Atm.	14½ Atm.
4226,90						0,042		0,048		0,051	0,056	0,087
4283,17			0,013	0,018		0,029				0,031	0,030	
4289,53			0,016	0,017		0,020				0,035	0,040	
4299,15		0,008	0,017	0,013		0,022				0,035	0,034	
4302,69				0,012		0,027				0,031	0,030	
4307,91				0,027						0,030		
4318,80						0,027		0,024		0,030		
4425,61										0,084		
4435,13										0,081		
4435,86										0,088		
4454,97										0,080		
4456,08										0,079		
5588,99					0,056		0,068			0,070		
5594,69					0,066		0,080			0,072		
5598,71					0,068		0,074			0,063		
5603,08						0,056						
6102,99	0,067[1]		0,117[1]			0,166[1]	0,203[1]					
6122,46	0,053[1]		0,082[1]			0,140[1]			0,215[1]			
6162,46		0,084[1]					0,148[1]		0,214[1]			

[1]) Okulare Beobachtungen.

Cer.

λ	6½ Atm.	8 Atm.	λ	6½ Atm.	8 Atm.
3895,22	0,020		3953,7	0,008	
3896,92	0,014		3955,4	0,010	
3898,4	0,022		3957,4		0,015
3912,5	0,017		3961,0	0,007	
3917,7	0,013		3964,6	0,006	
3918,4	0,008		3971,8	0,012	
3919,9	0,020		3972,2	0,017	
3921,6	0,022		3975,1	0,019	
3929,3	0,017		3978,7	0,007	0,009
3931,2	0,017		3984,7	0,012	
3940,4	0,019		3989,5	0,011	
3941,1	0,008		3992,5	0,015	0,021
3949,2		0,008	3993,0	0,017	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Chrom.

λ	4¾ Atm.	6 Atm.	7 Atm.	9¾ Atm.	10 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	11½ Atm.	12¼ Atm.	12½ Atm.	14 Atm.	14½ Atm.
3886,93	0,004						0,026				0,036	
3919,31		0,016					0,020			0,012	0,029	
3941,64	0,007						0,033				0,032	
3963,83	0,007	0,012	0,016	0,025		0,023	0,027			0,036	0,047	
3976,84	0,014	0,012	0,012				0,028				0,038	
3984,06	0,012						0,034				0,049	
4026,32			0,019									
4254,51	0,003	0,009	0,019				0,026				0,026	0,030
4266,89					0,017							
4274,96	0,014	0,011					0,031		0,024		0,040	0,031
4280,56							0,030	0,023				
4289,89							0,034				0,041	

Eisen.

λ	4¾ Atm.	6 Atm.	7 Atm.	9 Atm.	10 Atm.	11 Atm.	11¼ Atm.	11½ Atm.	12¼ Atm.	12½ Atm.	12¾ Atm.	13 Atm.	14 Atm.	14½ Atm.
3997,55							0,029							
4005,41			0,015		0,023	0,032								
4009,86					0,018									
4045,98	0,008	0,009					0,020							
4063,76							0,023							
4181,92					0,026									
4199,27					0,025									
4207,29					0,018									
4219,52					0,018									
4222,38									0,070					
4227,61									0,077					
4233,77									0,079					
4236,11			0,026	0,059	0,060				0,079					
4250,29			0,057	0,095	0,084	0,081			0,078			0,086		
4250,95			0,011		0,026	0,031				0,035	0,025		0,034	
4260,65			0,047	0,072	0,066	0,069			0,074			0,086		
4271,93	0,008	0,013	0,014			0,025	0,028	0,020	0,028	0,023	0,026		0,030	0,030
4294,30					0,025									
4298,20					0,026									
4325,94							0,026				0,032	0,035	0,034	
4377,95								0,021						
4382,93					0,024				0,026		0,027	0,035		0,031
4383,72								0,028						
4404,93								0,023						

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Erbium.

λ	8 Atm.
3988	0,030

Germanium.

λ	7 Atm.	$8^1/_2$ Atm.	9 Atm.
3039,20		0,022	0,024
3269,63		0,024	0,022
4226,72	0,030		

Gold.

λ	7 Atm.	10 Atm.	$10^1/_2$ Atm.
3122,88			0,020
3898,04			0,040
3909,54			0,025
4041,07	0,020	0,025	
4065,22	0,034	0,034	

Indium.

λ	7 Atm.	$9^1/_2$ Atm.	10 Atm.	$10^1/_2$ Atm.	$11^1/_2$ Atm.	$12^1/_2$ Atm.	$14^1/_2$ Atm.
2932,71	0,043						
3256,17		0,019	0,023				
3258,66		0,036	0,037				
4102,00					0,069		
4511,35		0,073	0,083	0,081		0,102	0,125

Kalium.

λ	8 Atm.	9 Atm.
4044,29	0,076	0,093
4047,34	0,088	0,106

Kobalt.

λ	$9^3/_4$ Atm.	$11^1/_4$ Atm.	$12^1/_2$ Atm.	$14^1/_2$ Atm.
3354,52			0,019	0,033
3361,41			0,018	
3395,02			0,020	0,022
3405,26	0,017			
3409,34	0,014			0,023
3417,38			0,023	0,029
3461,33	0,018			
4121,48		0,020		

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Kohlenstoff.

λ	8 Atm.	$8^1/_2$ Atm.	9 Atm.	$9^1/_4$ Atm.	10 Atm.
2478,66	0,024	0,020	0,024	0,023	0,026

Kupfer.

λ	7 Atm.	8 Atm.	$12^1/_4$ Atm.	$12^1/_2$ Atm.	13 Atm.	$13^1/_2$ Atm.
2883,03	0,008	0,007				
3010,92	0,011					
3036,17	0,009					
3073,89	0,007					
3094,07	0,013					
3247,68			0,025	0,028		0,028
3274,09			0,020	0,032	0,030	0,036
3317,28		0,013				
3337,10	0,011	0,011				
3365,46	0,027	0,028				
3381,52	0,024					
3476,07	0,008	0,014				
3483,82	0,012	0,017				
3520,07	0,016					
3524,31	0,012	0,019				
3533;84	0,013					
3545,05	0,017					
3599,20	0,015	0,017				
3620,47	0,036					
3621,33	0,010					
3636,01	0,016					
3684,75	0,013					
3741,32	0,035					
3860,64	0,035					
4177,87	0,087					
4249,21	0,057					
4275,32	0,064					
4378,40	0,081					
4415,79	0,080					
4480,58	0,050					
4531,04	0.053					
4587,19	0,074					
5105,75		0,020				

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Kupfer.

λ	7 Atm.	8 Atm.	12¼ Atm.	12½ Atm.	13 Atm.	13½ Atm.
5153,33		0,027				
5218,45		0,043				
5220,25		0,030				
5292,75		0,068				

Lanthan.

λ	8 Atm.	9 Atm.	λ	8 Atm.	9 Atm.
3921,70		0,021	4031,87	0,007	0,014
3929,36	0,013	0,032	4043,05	0,029	
3949,20	0,026	0,024	4077,50	0,017	
3995,90	0,021	0,035	4086,86	0,021	

Lithium.

λ	2½ Atm.	3 Atm.	4 Atm.	4½ Atm.	5½ Atm.	6 Atm.	6½ Atm.	7 Atm.	8 Atm.	9 Atm.	9½ Atm.	10½ Atm.
3232,77									0,053	0,060		
4972,11									0,222			
6103,77	0,038[1]	0,037[1]		0,056[1]	0,077[1]		0,116[1]				0,177[1]	
6708,2	0,018[1]	0,024[1]	0,030[1]			0,066[1]		0,052[1]				0,130[1]

[1]) Okulare Beobachtungen.

Magnesium.

λ	7½ Atm.	8 Atm.	8½ Atm.	9 Atm.	10 Atm.	11 Atm.	13 Atm.
2795,63			0,008	0,019			
2802,81			0,018	0,016			
2852,24	0,012	0,006			0,023	0,021	0,029
3829,50				0,033	0,028		
3832,45				0,030	0,031		
3838,44				0,040	0,030		
5167,50				0,066			
5172,86				0,062			
5183,70				0,047			

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Mangan.

λ	$4^3/_4$ Atm.	6 Atm.	7 Atm.	$10^1/_2$ Atm.	11 Atm.	$11^1/_4$ Atm.	$11^1/_2$ Atm.	$12^1/_2$ Atm.	$12^3/_4$ Atm.	14 Atm.
4018,27		0,013	0,012					0,032	0,027	0,037
4026,58	0,008				0,017					
4030,95						0,019			0,033	0,034
4035,88	0,008	0,018	0,013						0,026	0,032
4061,88						0,020				
4235,30	0,010		0,022							
4235,45	0,008		0,018	0,027	0,037				0,032	0,036
4239,89	0,013	0,021					0,031	0,048		0,047
4257,82	0,014	0,021	0,022	0,025	0,039				0,047	0,047
4266,08	0,014	0,020	0,022	0,038			0,040	0,041	0,040	0,046
4281,26	0,010		0,021	0,037	0,043		0,039	0,041	0,038	0,044
4284,22	0,012									

Molybdän.

λ	9 Atm.	$11^1/_2$ Atm.
3132,75		0,031
3158,3		0,027
3170,5	0,028	0,032
3194,2	0,018	0,033

Natrium.

λ	3 Atm.	$3^1/_2$ Atm.	$6^1/_2$ Atm.	7 Atm.	$7^1/_2$ Atm.	8 Atm.	$8^1/_2$ Atm.	9 Atm.	$10^1/_2$ Atm.
3302,50						0,047	0,067		
3303,12						0,061	0,057		
5682,86					0,314	0,400[1])		0,426	
5688,43	0,100[1])	0,130[1])			0,368	0,345[1])		0,460	
5890,18	0,030[1])		0,069[1])	0,062				0,094	0,121[1])
5896,15		0,025[1])	0,063[1])	0,078				0,122	0,116[1])

1) Okulare Beobachtungen.

Neodym.

λ	9 Atm.	λ	9 Atm.
4279,87	0,018	4348,0	0,011
4281,0	0,007	4362,2	0,005
4284,8	0,006	4385,8	0,015
4302,7	0,007	4401,0	0,014
4319,1	0,012	4420,7	0,006
4334,3	0,005		

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Nickel.

λ	9¾ Atm.	12½ Atm.	14½ Atm.
3391,18		0,014	
3413,64		0,019	
3414,09		0,019	
3437,45	0,020		0,034
3458,61		0,027	0,029
3461,32	0,016	0,023	
3500,99		0,024	0,035
3515,21		0,034	0,041
3524,68		0,030	
5155,94	0,024		

Niob (Columbium).

λ	8½ Atm.	9½ Atm.
3914,8		0,027
3937,7		0,013
4059,0	0,022	0,024
4079,9	0,030	0,032

Osmium.

λ	12¾ Atm.	13 Atm.
4260,99		0,017
4520,63	0,020	0,018

Palladium.

λ	12 Atm.	13½ Atm.	λ	12 Atm.	13½ Atm.
3373,14		0,033	3481,30	0,021	0,025
3404,73		0,040	3489,92	0,019	0,030
3421,37	0,017	0,038	3609,70	0,022	0,044
3433,58		0,031	3634,84		0,041
3441,54		0,031	3690,48	0,017	0,028
3460,88	0,018	0,027			

Platin.

λ	12¼ Atm.	12¾ Atm.	13 Atm.	14¼ Atm.
2830,41			0,016	
2893,98			0,014	
2897,99			0,012	
2929,91		0,012	0,017	
2998,08	0,015	0,017	0,018	0,013
3042,75			0,018	0,023
3064,82				0,016
4442,72	0,025		0,031	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Quecksilber.

λ	10 Atm.	11 Atm.
3650,3	0,063	0,063
5461,0	0,090	

Rhodium.

λ	12 Atm.	12¼ Atm.	12¾ Atm.	13 Atm.	14¼ Atm.
3399,84	0,017				
3412,42	0,023				
3435,04	0,016				
3462,18	0,019				
3474,92	0,020				
3479,05	0,022				
3502,67	0,021				
3507,47	0,026				
3626,74	0,016				
3658,14	0,015				
3666,37	0,023				
3690,85	0,027				
4211,30				0,045	
4374,98		0,031	0,038	0,045	0,037

Rubidium.

λ	8 Atm.	8½ Atm.
4201,98	0,073	0,123
4215,72	0,075	0,088

Ruthenium.

λ	12 Atm.	λ	12 Atm.
3429,69	0,029	**3661,53**	0,033
3499,10	0,026	**3663,52**	0,017
3593,18	0,021	**3669.69**	0,023
3599,91	0,027	**3678,47**	0,020
3625,34	0,032	3727,07	0,025
3635,08	0,020	3728,17	0,021
3637,61	0,025	3730,58	0,033

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Scandium.

λ	12 Atm.
4247,0	0,022
4314,3	0,030
4320,9	0,026

Silber.

λ	8 Atm.	9¾ Atm.	12½ Atm.	13 Atm.
3280,80	0,029	0,028	0,032	
3383,00		0,034	0,027	0,032

Silicium.

λ	8½ Atm.	9 Atm.	9½ Atm.	10 Atm.	11 Atm.	11½ Atm.	12 Atm.
2506,99	0,013						
2516,21	0,012						
2519,30	0,018						
2524,21	0,013						
2528,60	0,022						
2881,70	0,020	0,021		0,025	0,031		
3905,66			0,031		0,044	0,040	0,039

Strontium.

λ	8½ Atm.	10 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	11½ Atm.	12 Atm.
3351,35			0,053			
3380,89			0,057			0,071
3464,58						0,078
4077,89				0,026	0,039	
4215,70	0,028		0,034	0,034	0,045	
4607,51	0,046	0,057		0,053		0,093
4742,07				0,042	0,037	
4784,43				0,042	0,035	
4812,01				0,023		0,029
4832,23				0,050	0,048	
4876,35				0,040	0,040	
4962,45				0,090		0,083
5222,43			0,046			
5225,35			0,060			
5229,52			0,044			
5238,76			0,045			
5257,12			0,060			

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Tantal.

λ	12 Atm.	λ	12 Atm.
3918,6	0,013	4007,0	0,014
3922,9	0,019	4027,1	0,018
3931,1	0,011	4030,1	0,021
3970,3	0,016	4061,6	0,015
3982,1	0,018	4064,8	0,020
3988,9	0,023	4105,2	0,018
4003,9	0,014		

Thallium.

λ	9½ Atm.	11 Atm.
3519,34	0,049	0,087
3529,58		0,075

Thorium.

λ	8 Atm.	9 Atm.	λ	8 Atm.	9 Atm.
4248,1	0,012	0,015	4439,3	0,015	
4283,7	0,014		4441,1	0,015	0,020
4381,6	0,007		4465,5	0,021	0,012
4391,3	0,009	0,008	4487,7	0,004	
4433,2	0,014	0,011	4510,7	0,021	

Titan.

λ	8 Atm.	8½ Atm.	9 Atm.	10½ Atm.	11 Atm.	11½ Atm.
3186,56	0,020					
3192,12	0,022	0,021				
3200,03	0,018	0,025				
3222,97	0,015					
3234,64	0,012					0,021
3236,70	0,013					0,018
3239,17	0,013					0,022
3242,13	0,012					0,015
3254,31		0,017				
3326,91		0,014				
3341,97	0,015	0,015				0,019

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Titan.

λ	8 Atm.	$8^1/_2$ Atm.	9 Atm.	$10^1/_2$ Atm.	11 Atm.	$11^1/_2$ Atm.
3349,04				0,014		0,017
3361,33		0,007		0,014		
3372,90		0,009		0,015		
3380,40		0,016				
3900,68		0,017				
3904,93		0,015				
3913,61		0,015				
3924,67		0,013				
3930,02		0,009				
3947,92		0,010				
3948,82		0,009	0,019			
3956,48		0,011	0,013			0,018
3958,36			0,016			
3981,92			0,018			
3989,92			0,015			0,016
3998,79					0,015	0,022
4009,08		0,013				
4024,73		0,015				

Tungsten.

λ	$9^1/_2$ Atm.	11 Atm.
4009,0	0,020	0,013
4074,7		0,015

Uran.

λ	$9^1/_2$ Atm.	11 Atm.	12 Atm.
3886,4			0,012
3893,6	0,004	0,003	
3912,7		0,005	
3916,0		0,004	
3932,2	0,007	0,011	0,014
3951,5		0,007	
3954,9		0,006	
3982,6		0,004	
3986,0		0,005	
3987,6		0,013	
3989,7		0,012	
4050,3		0,010	
4064,6		0,013	

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Vanadium.

λ	8 Atm.	10 Atm.	λ	8 Atm.	10 Atm.
3902,40	0,005		3989,0	0,012	0,022
3910,98	0,009	0,013	3990,71	0,022	
3913,0	0,014	0,017	3992,97	0,015	
3914,5		0,023	3998,9	0,014	
3922,56	0,013		4042,8	0,017	
3924,8	0,022		4051,20	0,016	
3925,4	0,012	0,018	4051,49	0,019	
3928,1	0,014		4057,2	0,024	
3934,2	0,005		4092,82	0,010	
3937,7	0,018	0,019	4105,32	0,023	
3938,3		0,020	4120,6	0,017	
3939,5	0,026	0,023	4123,54	0,018	
3950,4		0,015	4128,25	0,019	
3979,6	0,017	0,017	4132,10	0,013	
3984,5	0,016	0,015	4134,59	0,022	
3984,7	0,021	0,024			

Wismut.

λ	10 Atm.	13½ Atm.
2898,08	0,026	
2989,15	0,034	
3397,31		0,048

Yttrium.

λ	4¾ Atm.	6 Atm.	7 Atm.	10 Atm.	11 Atm.	12½ Atm.	13 Atm.
3950,50	0,005	0,007			0,015	0,017	0,014
3982,74	0,004		0,004			0,017	0,018
4309,78				0,011			
4358,89				0,017			
4375,11				0,021			
4398,19				0,023			
4422,76				0,020			

(Fortsetzung von Tabelle I.)

Zink.

λ	7 Atm.	8 Atm.	$9^3/_4$ Atm.	$11^1/_2$ Atm.	$12^1/_4$ Atm.	$13^1/_2$ Atm.
3018,50		0,046				
3035,93		0,044				
3072,19		0,049				
3075,99	0,012					
3282,42		0,027		0,032		
3302,67		0,030		0,031		
3303,03		0,022		0,037		
3345,13		0,026		0,032		
3345,62		0,025		0,033		
3346,04		0,030				
4680,32		0,061	0,068	0,060		
4722,34		0,051	0,062	0,077	0,058	0,063
4810,72		0,056		0,068	0,067	0,074

Zinn.

λ	$9^3/_4$ Atm.	10 Atm.	$12^1/_2$ Atm.	13 Atm.	$14^1/_2$ Atm.
2706,61		0,020			
2812,70		0,040			
2840,06		0,024			
2850,72		0,024			
2863,41		0,025			
3009,24		0,031			
3032,88		0,022			
3034,21		0,036			
3175,12			0,048		0,054
3262,44	0,037		0,047	0,044	0,051
3330,71			0,044		0,064

Zirkon.

λ	9 Atm.
3958,36	0,013
3999,12	0,024
4029,80	0,023

Tabelle II.

Humphreys, Astrophys. Journ. **22**, 271, 1905.

Eisen.

λ	37 Atm.	λ	37 Atm.
3903,06	0,121	4156,88	0,118
3948,87	0,090	4181,85	0,095
3950,05	0,072	4202,15	0,076
3951,25	0,133	4219,47	0,114
3956,77	0,120	4222,32	0,202
3969,34	0,114	4227,60	0,365
3977,83	0,065	4233,76	0,213
3984,08	0,104	4236,09	0,183
3997,49	0,071	4250,28	0,215
3998,16	0,130	4250,93	0,076
4005,33	0,115	4260,64	0,197
4009,80	0,060	4271,93	0,148
4013,91	0,087	4282,58	0,070
4021,96	0,091	4294,26	0,101
4045,90	0,131	4299,42	0,193
4062,51	0,148	4307,96	0,147
4071,79	0,161	4315,21	0,070
4118,62	0,093	4325,92	0,131
4143,96	0,129	4337,14	0,095
4154,57	0,099		

Tabelle III.

Humphreys, Astrophys. Journ. **23**, 233, 1906.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
Aluminium.							
3082,27	0,093			3944,16	0,190	0,314	0,372
3092,95	0,087			3961,68	0,180	0,310	0,387
Baryum.							
3071,71	0,070			4934,24	0,120		
4554,21	0,095	0,162	0,210				
Blei.							
3639,71			0,306				

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Calcium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3179,45			0,248	4226,91	0,159	0,265	0,398
3933,83	0,065	0,104	0,154	4302,68	0,085		
3968,63	0,080	0,136	0,203	4318,80	0,072		

Chrom.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
2835,75	0,051			4048,94	0,070		
3120,51	0,036			4058,89	0,076		
3433,72	0,074			4065,84	0,120		
3436,31	0,058			4067,05	0,044		
3578,81	0,074	0,142		4077,81	0,069		
3593,57	0,095	0,120		4126,67	0,040		
3605,46	0,083	0,150		4171,81	0,050		
3615,76	0,050			4179,37	0,080		
3632,92	0,080			4190,32	0,058		
3646,26	0,045			4191,41	0,040		
3666,10	0,054			4193,80	0,101		
3885,35	0,060			4195,09	0,083		
3894,20	0,072			4198,65	0,090		
3908,87	0,049			4203,71	0,031		
3916,38	0,062			4204,61	0,037		
3919,31	0,052			4208,50	0,090		
3921,20	0,076			4209,50	0,091		
3926,80	0,166			4209,90	0,048		
3928,79	0,050			4221,71	0,080		
3941,66	0,046			4240,82	0,045		
3963,82	0,080			4254,49	0,056	0,075	0,130
3969,89	0,063			4263,28	0,064		
3976,81	0,058		0,160	4274,91	0,076	0,123	
3984,02	0,140			4280,53	0,061		
3990,14	0,056			4289,87	0,087	0,130	0,218
3991,26	0,070	0,125		4295,92	0,056		
3992,95	0,066			4297,91	0,061		
4001,58	0,084			4301,33	0,052		
4012,63	0,080			4323,70	0,050		
4022,38	0,066			4344,66	0,057	0,085	0,128
4023,90	0,065			4351,91	0,065	0,075	
4025,14	0,061			4359,78	0,066	0,110	
4026,30	0,080			4363,25	0,064		
4027,24	0,076			4371,44	0,060	0,084	
4039,21	0,067			4497,02	0,040	0,069	

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Chrom.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
4526,65	0,080			4680,65	0,056		
4535,95	0,075			4729,89	0,129		
4546,15	0,060			4730,88	0,101		
4580,22	0,040			4756,30	0,146		
4600,92	0,085			4792,61	0,183		
4613,54	0,050			5204,67	0,164		
4616,28	0,053	0,089		5206,20	0,156		
4626,31	0,056			5208,58	0,092		
4646,33	0,065	0,100		5247,68	0,132		
4651,44	0,095			5348,50	0,196		
4652,31	0,058	0,088					

Eisen.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
2931,55	0,026			3392,74	0,069	0,120	
2991,78		0,062		3394,65	0,040	0,070	
3037,54	0,052			3399,39	0,045	0,074	
3047,71	0,053			3401,60	0,080		
3050,90		0,049		3402,33	0,060		
3059,19	0,063			3404,41	0,055	0,076	
3067,30		0,071		3407,55	0,060	0,108	
3175,53	0,068			3411,43	0,035		
3229,19	0,013			3413,22	0,056	0,088	
3233,14	0,038			3414,83	0,060	0,068	
3254,47	0,060			3415,61	0,060		
3265,73	0,091			3417,92	0,058	0,097	
3271,12	0,100	0,123		3418,58	0,060	0,100	
3291,10	0,168			3422,69	0,056		
3298,25	0,050			3424,36	0,052	0,090	
3306,50	0,072			3425,08	0,080		
3307,33	0,030			3427,21	0,053	0,104	
3314,86	0,120			3428,26	0,060		
3323,84	0,073			3440,69	0,050		
3329,00	0,052			3441,07	0,050		
3355,27	0,064			3443,96	0,045	0,066	
3366,88	0,035			3445,22	0,054		
3369,62	0,048	0,110		3447,37	0,050		
3370,87	0,050			3450,41	0,057		
3380,17	0,054			3451,99	0,059		
3384,05	0,030	0,050		3458,39	0,111		
3392,37	0,036			3465,95	0,050	0,067	

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Eisen.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3471,40	0,040			3684,24	0,053		
3475,52	0,048	0,066		3687,58	0,090	0,120	
3476,75	0,036	0,059		3689,58	0,084		
3485,42	0,065			3695,18	0,070		
3490,65	0,052	0,080		3703,68	0,086		
3495,37	0,048			3704,59	0,046		
3497,20	0,050			3705,70	0,054	0,070	
3497,92	0,045	0,075		3709,37	0,095	0.140	
3506,59	0,047			3716,04	0,107		
3508,58	0,095			3720,07	0,047	0,070	0,091
3513,91	0,063	0,100		3722,69	0,050	0,084	
3521,36	0,085			3724,51	0,054		
3558,62	0,085	0,150		3727,78	0,100	0,138	
3565,50	0,074	0,128		3733,46	0,050	0,080	
3570,23	0,075	0,141		3735,00	0,092	0,150	0,180
3581,32	0,083	0,133		3737,27	0,040	0,065	0,093
3585,43	0,100	0,162		3738,44	0,078		
3585,84	0,076			3743,58		0,155	
3587,10	0,072	0,127		3745,67	0,050	0,086	
3603,34	0,062			3745,95	0,050		
3605,62	0,030			3748,39	0,040	0,063	0,090
3606,83	0,059			3749,61	0,085	0,160	0,180
3608,99	0,072	0,117		3752,57	0,098		
3618,92	0,080	0,120		3758,36	0,090	0,140	0,184
3621,61	0,068			3763,90	0,095	0,180	0,195
3622,15	0,060			3765,66	0,106		0,160
3623,33	0,040			3767,31	0,118	0,160	
3631,62	0,090	0,143		3788,01	0,090	0,180	
3638,44	0,061			3795,13	0,093	0,135	
3640,53	0,065			3798,65	0,085	0,170	
3647,99	0,090	0,135		3799,68	0,075	0,140	
3649,65	0,060			3805,47	0,092		
3650,42	0,025			3813,12	0,058	0,101	
3651,61	0,065	0,105		3815,97	0,110	0,175	0,180
3659,65	0,050	0,080		3820,56	0,125	0,172	0,200
3669,65	0,050	0,060		3824,58	0,040	0,050	0,070
3670,20	0,047			3826,04	0,090	0,140	0.200
3676,44	0,050	0,086		3827,96	0,102	0,150	
3677,76	0,052			3834,37	0,110	0,165	0,210
3680,03	0,062	0,067		3840,58	0,098	0,165	0,237
3683,18	0,040			3841,19	0,100	0,180	

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Eisen.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3850,11	0,082	0,173	0,235	4132,15	0,105	0,212	
3856,49	0,038	0,057	0,070	4134,77			0,138
3860,03	0,042	0,071	0,105	4143,96	0,116	0,198	
3865,65	0,103	0,180		4156,88		0,096	0,148
3868,03			0,082	4172,81	0,140		
3872,61	0,108	0,151		4181,85			0,170
3878,82		0,066		4184,99	0,040	0,060	0,085
3886,38	0,056	0,083	0,101	4199,19	0,073	0,120	0,190
3887,17	0,073	0,130		4202,15	0,071	0,130	0,173
3888,63	0,089	0,174		4219,47	0,074	0,111	0,145
3893,47	0,072			4233,76	0,240		
3895,75	0,030	0,047		4236,09	0,274	0,435	
3899,80	0,036	0,067	0,070	4245,39	0,060		
3903,06	0,095	0,151	0,170	4250,93	0,089	0,138	0,180
3904,00	0,056			4260,64	0,246	0,399	0,540
3906,58	0,050			4271,93	0,083	0,132	0,185
3920,36	0,033	0,060	0,077	4282,58	0,043	0,061	0,093
3923,00	0,032	0,060	0,070	4294,26	0,084	0,130	
3928,05	0,038	0,064	0,080	4307,96	0,090	0,140	0,214
3930,37	0,047	0,065	0,090	4315,21	0,036	0,051	0,097
3948,87	0,050		0,115	4325,92	0,097	0,143	0,189
3950,05	0,066		0,130	4337,14	0,090	0,152	
3956,77	0,036			4352,86	0,052	0,074	
3969,34	0,089	0,148		4367,68	0,060	0,100	
3977,83	0,042	0,077	0,105	4369,89	0,055	0,090	
3981,87			0,150	4376,04	0,039	0,060	
3984,08	0,085			4379,36	0,101		
3986,27	0,061			4383,70	0,125	0,153	0,180
3997,49	0,048	0,076	0,087	4384,82	0,130		
3998,16	0,066			4404,88	0,110	0,150	0,207
4005,33	0,103	0,152	0,215	4407,80	0,180		
4009,80	0,040	0,075		4408,54	0,160		
4014,63	0,050	0,082		4415,27	0,087	0,146	0,220
4017,23	0,062			4422,67	0,065	0,105	
4021,96	0,037	0,073	0,108	4427,44	0,055	0,086	
4045,90	0,103	0,170	0,200	4430,74	0,190		
4063,63	0,107	0,168	0,201	4442,46	0,190		
4071,79	0,092	0,178	0,260	4443,30	0,060		
4107,58	0,060	0,109	0,145	4447,85	0,180		
4109,88	0,062	0,092	0,115	4454,50	0,080		
4118,62	0,085	0,110	0,190	4459,24	0,160	0,203	0,250

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Eisen.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
4461,75	0,060			4871,43	0,420		
4466,70	0,056	0,074		4878,33	0,400		
4476,20	0,072	0,120		4919,11	0,375		
4482,35	0,125			5171,71	0,075		
4494,67	0,200	0,290		5195,03	0,080		
4528,78	0,172	0,250		5269,65	0,083		
4531,25	0,075			5328,15	0,100		
4547,95	0,097	0,180		5371,62	0,095		
4592,75	0,110			5397,27	0,080		
4603,03	0,093	0,150		5400,60	0,063		
4647,54	0,070			5405,91	0,100		
4662,09	0,067			5429,74	0,085		
4691,52	0,070			5434,66	0,120		
4710,37	0,060			5447,05	0,095		
4736,91	0,085			5455,80	0,105		
4762,48	0,160			5497,52	0,110		
4786,91	0,076			5501,61	0,095		
4789,74	0,080			5506,92	0,120		
4859,86	0,390			5615,81	0,080		

Kalium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
4044,29	0,504			4047,36	0,480		

Kobalt.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3894,21		0,143		4092,55	0,042		
3995,45	0,072	0,131	0,150	4118,92		0,094	
3998,04	0,054			4121,47	0,070	0,104	

Kupfer.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
2883,03		0,040		3274,06	0,090	0,230	
2961,25		0,052		4242,42		0,473	
2997,46		0,046		4249,21		0,273	
3010,92		0,044		4259,63		0,387	
3063,50		0,041		4378,40		0,420	
3073,89		0,026		4415,79		0,409	
3094,07		0,032		4539,98		0,459	
3194,17		0,047		4587,19		0,513	
3247,65	0,090	0,145		4704,77		0,460	

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Lanthan.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3916,16	0,030			4086,86	0,144		
3929,34	0,092			4238,55	0,098		
3988,69	0,076			4269,64	0,085		
3995,90	0,118			4280,43	0,058		
4031,85	0,088			4430,09	0,051		
4037,26	0,064			4570,20	0,066		
4043,04	0,170						

Magnesium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
2852,22		0,160	0,190	5183,84	0,275		

Mangan.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3200,06	0,070			4063,38	0,106		
4018,25	0,070	0,120		4083,75	0,080		
4030,87	0,052	0,090	0,150	4266,08		0,084	
4033,18	0,050	0,091	0,112	4451,75	0,180		
4034,60	0,050	0,091		4762,54	0,145		
4035,88	0,086			4766,58	0,158		
4041,49	0,068	0,103		4783,60	0,290		

Nickel.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3002,60			0,107	3414,90	0,077		
3003,73			0,103	3423,80	0,084		
3012,10			0,105	3433,71	0,094		
3038,05			0,097	3437,45	0,063		
3050,88	0,032	0,077	0,101	3446,34	0,071		
3054,40	0,041		0,102	3452,98	0,062		
3057,72	0,050	0,090	0,127	3458,51	0,091		
3101,61	0,048			3461,78	0,067		
3102,00	0,059			3467,63	0,063		
3134,26	0,060		0,122	3469,64	0,095		
3233,11	0,049		0,115	3472,68	0,080		
3369,66	0,077			3493,10	0,081		
3372,12	0,048			3501,00	0,050		
3374,35	0,029			3510,47	0,083		
3380,70	0,096			3519,90	0,075		
3391,21	0,070			3524,65	0,096		
3393,10	0,063			3548,34	0,080		

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Nickel.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3561,91	0,063			3775,71		0,088	
3566,51	0,091			3783,67		0,058	
3571,99	0,100			3807,30		0,076	
3588,08	0,092			3858,40		0,117	
3597,84	0,102			3972,31		0,075	
3602,41	0,082			3973,70		0,140	0,176
3609,44	0,072			4331,78	0,088	0,150	0,204
3610,60	0,101			4401,70			0,480
3612,86	0,080			4459,21			0,625
3619,52	0,065			4470,61		0,580	
3624,87	0,060			4520,20		0,120	
3662,10	0,053			4592,69	0,320	0,620	
3664,24		0,110		4600,51	0,464		
3670,57		0,088		4605,15	0,280	0,600	
3674,28		0,070		4648,82	0,270	0,660	
3688,58		0,068		4686,39	0,325	0,557	
3722,63		0,111		4714,59	0,274		
3736,94		0,083		4756,70	0,297		

Palladium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3002,74	0,052			3460,93	0,087		
3028,05	0,056			3481,31	0,096		
3065,41	0,082			3517,08	0,058		
3114,19	0,066			3634,85	0,063		
3142,97	0,040			3690,49	0,070		
3219,08	0,050			3894,33	0,098		
3251,89	0,085			3958,79	0,119		
3259,01	0,094			4213,11	0,130		
3287,38	0,094			4388,80	0,290		

Silicium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
2881,70	0,080			3905,70	0,184		

Strontium.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
4077,88	0,070			4607,52	0,170	0,268	
4215,66	0,100						

(Fortsetzung von Tabelle III.)

Titan.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3186,58	0,121			3989,92	0,049	0,097	0,140
3200,08	0,057			3998,77	0,047	0,078	0,130
3234,68	0,042			4009,06	0,055	0,081	
3236,72	0,033			4021,98	0,038	0,064	
3242,15	0,035			4286,15	0,103		
3253,04	0,044			4287,55	0,087		
3349,56	0,027	0,046		4291,07	0,115		
3354,80	0,035	0,054		4295,91	0,100		
3361,41	0,037	0,077		4300,73	0,104		
3370,61	0,045			4301,23	0,110		
3371,62	0,030	0,050		4306,07	0,104	0,150	
3372,91	0,034	0,067		4318,83	0,042		
3373,03	0,025			4427,28		0,037	
3386,10	0,051	0,092		4533,42	0,176	0,270	
3387,97	0,030			4534,97	0,124	0,195	
3461,69	0,080			4544,83	0,080		
3635,61	0,058			4682,08	0,077		
3642,82	0,053			4691,50	0,080		
3653,61	0,050			4758,30	0,067		
3685,30	0,012			4759,44	0,092		
3904,95	0,073			4841,00	0,029		
3921,56	0,068			4981,92	0,077	0,152	
3948,80	0,045			4991,21	0,135	0,212	
3956,45	0,030			4999,67	0,120	0,165	
3958,33	0,045			5007,42		0,225	
3981,91	0,056	0,097	0,150	5013,45	0,056	0,100	

Tungsten.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3300,97	0,010			4083,13	0,096		
3311,53	0,038			4102,85	0,036	0,050	0,082
3326,33	0,027			4241,62	0,086		
3331,84	0,047			4244,52	0,060		
3361,26	0,071			4269,53	0,064		
3373,89	0,046			4484,37	0,030		
3429,72	0,077			4610,12	0,087		
4008,91		0,080		4660,00	0,071		
4015,39	0,060			5053,50	0,044		
4019,37	0,070	0,128					

Zink.

λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.	λ	42 Atm.	69 Atm.	101 Atm.
3075,99		0,056		3740,12		0,250	0,320
3683,63		0,220	0,350	4058,02	0,200	0,280	0,382

Tabelle IV.

(Mohler, Astrophys. Journ. 4, 175, 1896.)

Cadmium.

λ	0 Atm.	λ	0 Atm.
4799,91	— 0,014 ± 0,003	5085,82	— 0,014 ± 0,003
6438,47	— 0,010		

Indium.

4102,00	— 0,010 ± 0,004	4511,35	— 0,010 ± 0,004

Eisen.

Durchschnitt aller Messungen an Eisenlinien (nähere Angaben fehlen) — 0,002

Magnesium.

2276,80	— 0,006 ± 0,003	2802,81	— 0,006 ± 0,003
2778,38	— 0,006 ± 0,003	2852,24	— groß ± groß
2779,94	— 0,006 ± 0,003	5167,49	— 0,010 ± 0,002
2781,52	— 0,006 ± 0,003	5172,87	— 0,010 ± 0,002
2783,08	— 0,006 ± 0,003	5183,79	— 0,010 ± 0,002
2795,63	— 0,006 ± 0,003		

Quecksilber.

3650,31	— 0,005 ± 0,002	3654,94	— 0,005 ± 0,002
3663,25	— 0,005 ± 0,002		

Thallium.

λ	0 Atm.	λ	0 Atm.
3519,34	klein	3529,55	klein

Zink.

3018,5	—0,004 ± 0,002	4810,72	—0,007 ± 0,003
4722,34	—0,007 ± 0,003		

Tabelle V.

(Hale und Kent, Astrophys. Journ. 17, 159, 1903.)

Eisen.

λ	In Luft 3 Atm.	In Luft 7 Atm.	In Luft 14 Atm.	In CO 27 Atm.	In CO 53 Atm.
3606,85	0,06	0,14	0,05	0,05	0,12
3765,70	0,09	0,15	0,05	0,07	0,12
3815,99	0,04	0,05	0,08	0,08	0,14
3827,98	0,11	0,06	0,10	0,07	0,20
4063,75	0,07	0,06	0,07	0,10	0,18
4294,32	0,04	0,09	0,16	0,21	
4308,06	0,09	0,08	0,09	0,12	0,18
4325,94	0,07	0,04	0,10	0,09	0,22

Tabelle VI.

Verschiebungen in Ångström von Eisenlinien im Funken in Kohlensäure und derselben Linien im Bogen in Luft bei 50 Atmosphären Druck.

λ	Funken Anderson	Bogen Humphreys	λ	Funken Anderson	Bogen Humphreys
3687,58	0,107	0,096	3865,65	0,075	0,124
3709,37	0,119	0,106	3969,34	0,092	0,105
3758,36	0,089	0,099	3977,83	0,075	0,053
3763,90	0,082	0,112	3997,49	0,079	0,052
3765,66	0,097	0,102	4021,96	0,093	0,050
3767,31	0,115	0,110	4033,22	0,075	
3805,47	0,068	0,107	4045,90	0,106	0,114
3813,12	0,074	0,070	4063,63	0,105	0,115
3815,97	0,104	0,114	4071,79	0,131	0,122
3824,58	0,052	0,040	4132,15	0,107	0,136
3827,96	0,126	0,113	4156,88	0,073	0,072
3834,37	0,095	0,117	4199,19	0,090	0,089
3856,49	0,055	0,040	4219,47	0,097	0,080

Tabelle VII.[1]

(Duffield, Trans. Roy. Soc. **208**, 111, 1908.)

Beobachtungsreihe A. (Nicht so gut wie Reihe B.)

Eisen.

λ	6 Atm.	11 Atm.	16 Atm.	21 Atm.	26 Atm.	31 Atm.	41 Atm.	61 Atm.	81 Atm.	96 Atm.	101 Atm.
4033,16	0,026	0,037		**0,058**		*					
4045,90	**0,020**	**0,025**	**0,025**	**0,077**	**0,107**	**0,078**	**0,108**	**0,147**	**0,185**	**0,250**	**0,267**
4062,51	0,017	0,025		**0,044**	*						
4063,63	**0,020**	**0,025**	**0,040**	**0,067**	**0,086**	**0,078**	**0,095**	**0,188**	**0,198**	**0,250**	**0,238**
4071,79	**0,019**	**0,028**	**0,037**	**0,075**	**0,095**	**0,082**	**0,082**	**0,142**	**0,185**	**0,241**	**0,220**
4118,62	0,021	0,029	**0,056**	**0,070**	**0,110**	**0,095**	0,095	0,103	0,194	0,164	0,198
4127,68	0,020	0,025	*	**0,107**	**0,130**	**0,090**	0,095	0,108	0,172	0,168	0,215
4132,15	**0,016**	**0,024**	**0,045**	**0,059**	**0,092**	**0,086**	**0,095**	**0,129**	**0,259**	*	**0,289**
4134,77	0,019	0,020	0,062	**0,082**	**0,077**	0,103	0,112	0,125	0,194	0,177	0,185
4143,50	0,018	0,021	*	**0,048**	**0,069**	**0,089**	0,078				
4143,96	**0,019**	**0,022**	**0,071**	**0,076**	**0,103**	**0,099**	**0,078**	**0,129**	**0,181**	**0,238**	**0,288**
4154,57	0,027	0,021	**0,058**	**0,041**	*0,110*	0,078	0,099	0,151	0,168	0,151	0,155
4156,88	0,023	0,021	**0,041**	**0,052**	*	0,073	0,099	0,129	0,164	0,172	0,172
4175,71	0,026	0,027	0,047	0,068	0,116	0,086	0,103	0,129	0,181	0,259	0,186
4181,85	0,025	0,030	**0,055**	**0,042**	**0,090**	**0,069**	**0,078**	0,116	0,181	0,228	0,207
4187,17	0,076	0,123	0,213	**0,128**	*	*					
4187,92	0,066	0,120	0,349	**0,094**	**0,215**	*					
4191,57	0,081	0,122	0,263	0,530		0,345	0,431	0,496	0,388	0,388	0,733
4198,42	0,096	0,103		**0,127**	*	*					
4199,19	0,023	**0,036**	**0,042**	**0,040**	**0,116**	**0,069**	**0,082**	*0,150*	0,224	0,134	0,134
4202,15	**0,018**	**0,017**	**0,041**	**0,038**	**0,101**	**0,069**	**0,090**	**0,121**	**0,198**	**0,211**	**0,188**
4204,07	0,023	0,016	0,056	0,121		0,090	0,095	0,129			0,134
4210,48	0,067	0,072	0,157	0,345	0,323	0,259	0,241	0,362	0,297	0,375	
4219,47	0,026	0,029	0,063	**0,056**	**0,105**	0,078	0,108	0,134	0,185	0,241	0,125
4222,32	0,075	0,081	0,241	0,440		0,388	0,409	0,431			
4227,60	0,119	0,105	0,452	0,440 } **0,122** }	**0,195**	0,560	0,582	0,582			
4233,76	0,086	0,133	0,239	0,534 } **0,107** }	**0,190**	0,431	0,474	0,453	0,491	0,431	0,603

1) Sternchen und Fettdruck bezeichnen Umkehrungen, Kursivdruck feine Umkehrungen.

4236,09	0,083	0,147	0,355	**0,122**	**0,211**	0,517 } **0,155**	0,733	0,625	0,776	0,776	0,948
4250,28		0,104		**0,088**	**0,172**						
4250,93	**0,018**	**0,030**	**0,038**	**0,055**	**0,097**	**0,078**	**0,082**	*0,116*	0,211		0,181
4260,64	**0,081**	**0,054**	**0,071**	**0,084**	**0,188**	**0,159**	**0,198**	*0,323*	0,754	0,862	0,991
4271,30	0,068		*	**0,075**	*						
4271,93	**0,022**	**0,030**	**0,093**	**0,094**	**0,099**	**0,082**	**0,095**	**0,142**	**0,215**	**0,287**	**0,172**
4282,58	0,018	**0,015**	**0,030**	**0,035**	**0,090**	**0,056**	**0,059**	0,090	0,125	0,159	0,121
4294,26	0,033	**0,031**	**0,029**	**0,047**	**0,101**	**0,078**	**0,099**	0,116	0,164	0,263	0,172
4299,42	0,064	*0,133*	*0,209*	**0,126**	**0,224**	0,474		0,474	0,603	0,582	0,646
4307,96	**0,028**	*	**0,038**	**0,065**	**0,086**	**0,091**	*	**0,188**	**0,198**	**0,198**	**0,155**
4315,21	0,019		*0,028*	**0,042**	**0,086**	**0,069**		0,086	0,151	0,125	0,108
4325,19	**0,022**	**0,025**	**0,057**	**0,075**	**0,102**	**0,069**	*	**0,129**	**0,211**	**0,207**	**0,151**
4337,14	0,028	0,026	0,037	**0,093**	**0,185**	0,095	0,103	0,116	0,220	0,181	
4352,86	0,039	0,016	0,031	0,051	0,108	0,069	0,060	0,082	0,147	0,164	
4369,89	0,026	0,016	0,039	0,069	0,095	0,065	0,069	0,095	0,194	0,147	
4376,04	0,022	0,021	0,027	**0,030**	*	0,073	0,073	0,095	0,129	0,082	
4383,70	**0,026**	**0,019**	**0,053**	**0,078**	**0,108**	**0,065**	**0,082**	**0,188**	**0,198**	**0,194**	**0,121**
4404,88	**0,025**	**0,022**	**0,050**	**0,064**	**0,110**	**0,082**	**0,069**	**0,142**	**0,190**	**0,224**	**0,188**
4415,27	**0,030**	**0,022**	**0,047**	**0,052**	**0,108**	**0,082**	**0,078**	**0,188**	**0,222**	**0,250**	**0,121**
4422,67	0,025	0,022	0,075	0,068	0,107	0,069	0,065	0,112	0,195	0,185	0,134
4427,44	0,023	0,016	0,048	**0,028**	*	0,073	0,078	0,086	0,148	0,181	
4430,74	0,037	0,063	0,066	0,155	0,207	0,172	0,172	0,293		0,277	0,323
4442,46	0,034	0,063	0,093	0,172	0,204	0,172	0,172	0,211	0,306		0,323
4443,30	0,026	0,025	0,057	0,094	0,105	0,086	0,078	0,129	0,160		0,134
4447,85	0,038	0,064	0,092	0,187	0,246	0,185	0,203	0,259	0,366	0,315	0,362
4459,24	0,043	0,064	0,071	0,211	0,254	0,203	0,177	0,263	0,362	0,365	0,431
4461,75	0,025	0,024	0,037	**0,048**	*	0,082	0,069	0,082	0,148	0,095	0,194
4466,70	0,024	0,027	0,034	*0,041*	*0,118*	0,078	0,069	0,095	0,175	0,177	0,181
4476,20	0,021	0,022	0,060	0,062	0,129	0,090	0,073	0,103	0,139	0,190	0,177
4482,35	0,044	0,051	0,078	0,193	0,298	0,121	0,177	0,237	0,393	0,388	0,345
4494,67	0,046	0,062	0,103	0,213	0,274	0,185	0,172	0,241	0,371	0,403	0,323
4528,78	0,047	*0,075*	0,128	*0,103*	*0,231*	0,215	0,270	0,259	0,421	0,404	0,452
4531,25	0,035	0,046		0,100		0,108	0,116	0,160	0,240	0,280	0,289

(Fortsetzung von Tabelle VII.)

Beobachtungsreihe B. (Besser als Reihe A.)

Eisen.

λ	4 Atm.	5 Atm.	11 Atm.	16 Atm.	21 Atm.	26 Atm.	41 Atm.	51 Atm.	71 Atm.	81 Atm.	101 Atm.
4015,90	**0,021**	*	*	**0,069**	**0,065**	**0,073**	**0,082**	**0,138**	**0,168**	*	*
4063,63	**0,021**	*	*	**0,053**	**0,056**	**0,073**	**0,082**	**0,129**	**0,151**	**0,185**	**0,194**
4071,79	**0,020**	*	*	**0,059**	**0,060**	**0,069**	**0,086**	**0,129**	**0,147**	**0,181**	**0,198**
4118,62	0,026		**0,021**	0,041	0,071	0,059	0,099	0,086	0,142	0,125	0,177
4127,68	0,016		0,041	0,047		0,056	0,082	0,073	0,125	0,125	0,164
4132,15	**0,012**	*	**0,026**	**0,047**	**0,068**	**0,059**	**0,108**	**0,184**	**0,129**	*0,172*	*0,177*
4134,77	0,028		0,021	0,053	0,142	0,057	0,086	0,078	0,116	0,138	0,164
4143,50	0,018		*	0,030	**0,048**						
4143,96	**0,014**	*	**0,026**	**0,056**	**0,060**	**0,070**	**0,099**	**0,138**	**0,155**	**0,181**	**0,177**
4154,57	0,024		0,022	0,016	0,054	0,057	0,086	0,036	0,112	0,129	0,172
4156,88	0,027		0,021	0,043	0,056	0,062	0,065	0,039	0,099	0,134	0,151
4175,71	0,024		0,021	0,049	0,060	0,052	0,065	0,047	0,108	0,142	0,172
4181,85	0,020		**0,025**	0,040	**0,043**	0,060			0,095	0,138	0,181
4184,99			0,024				0,047	0,094			0,172
4187,17	0,106			0,177	0,321	0,168	0,190				
4187,92	0,122			0,177		0,228	0,431				
4191,57			0,188	0,190	0,271	0,183	0,310		0,443	0,452	0,539
4195,46	**0,138**	**0,187**	0,284	0,250							
4196,31	**0,174**	**0,210**	0,293	0,260							
4198,42				0,147							
4199,19	*	*	**0,024**	**0,037**	**0,047**	**0,067**	**0,065**	**0,100**	**0,104**	0,121	0,181
4202,15	**0,021**	*	**0,021**	**0,047**	**0,049**	**0,060**	**0,078**	**0,116**	**0,116**	**0,190**	**0,228**
4204,07	0,021		0,022	0,030		0,043	0,060	0,061	0,134	0,121	0,190
4210,48	0,060		0,107	0,129	0,142	0,142	0,157	0,181	0,362	0,259	0,474
4219,47	0,024	0,025	0,024	0,039	0,075	0,040	0,078	0,078	0,155	0,142	0,181
4222,32	0,086	0,071	0,140	0,177	0,265	0,196	0,358		0,543	0,517	
4227,60	0,113	0,090	0,145	0,155	0,326	0,246	0,431				
4233,76	0,099	0,092	0,193	0,172	0,297	0,203	0,370	0,409	0,465	0,483	0,668

4236,09	**0,031**	*	**0,064**	*0,095*	**0,129**	0,223	0,405	0,444	0,776	0,552	0,776
4250,93	*	**0,018**	**0,022**	**0,046**	**0,058**	**0,056**	**0,082**	**0,116**	**0,129**	0,177	0,190
4260,64	**0,027**	**0,034**	**0,064**	**0,095**	**0,124**	**0,090**	**0,177**	**0,268**	**0,320**	*0,293*	0,732
4271,93	**0,014**	**0,028**	**0,021**	**0,045**	**0,064**	**0,065**	**0,069**	**0,129**	**0,147**	**0,203**	**0,203**
4282,58	*	**0,024**	**0,022**	*	**0,029**	0,033	0,056	*0,039*		0,116	0,095
4294,26	*	**0,021**	**0,024**	**0,047**	**0,052**	0,061	*0,086*	*0,142*	0,116	0,116	0,151
4299,42			**0,060**	0,155	*	0,207	0,313		0,470	0,474	0,560
4307,96	**0,016**	**0,020**	**0,024**	**0,056**	**0,060**	**0,056**	**0,060**	**0,112**	**0,095**	**0,194**	**0,177**
4315,21	0,015	0,024	*0,016*	0,031	**0,039**	0,037	0,041	0,043	0,056	0,108	0,099
4325,19	**0,018**	**0,021**	**0,032**	**0,056**	**0,062**	**0,065**	**0,056**	**0,125**	**0,112**	**0,203**	**0,185**
4337,14	0,030	0,031	0,042	0,062	0,069	0,066	0,082	0,073	0,121	0,185	0,194
4352,86	0,021		0,025	0,034	0,045	0,035	0,056	0,056	0,047	0,106	0,106
4369,89	0,017		0,033	0,032	0,040	0,043	0,060	0,060	0,108	0,129	0,134
4376,04	0,018		0,021	0,031	**0,034**	0,037	0,047	0,036	0,056	0,086	0,138
4383,70	**0,016**	**0,020**	*	**0,056**	**0,062**	**0,062**	**0,060**	**0,142**	**0,116**	**0,198**	**0,198**
4404,88	**0,017**	**0,019**	**0,054**	**0,047**	*	**0,060**	**0,056**	**0,125**	**0,116**	**0,194**	**0,194**
4415,27	**0,024**	*	**0,041**	**0,046**	**0,052**	**0,062**	**0,078**	**0,112**	**0,121**	**0,172**	**0,228**
4422,67	0,018		0,028	0,047	0,044	0,043	0,046	0,052	0,078	0,112	0,138
4427,44	0,018		*0,023*	0,036	0,052	0,022	0,043	0,037	0,065	0,108	0,095
4430,74	0,041		0,071	0,103	0,108	0,108	0,159	0,194	0,276	0,284	0,340
4442,46	0,018	0,049	0,071	0,099	0,101	0,112	0,164	0,177	0,228	0,271	0,319
4443,30	0,017	0,024	0,028	0,047	0,047	0,013	0,060	0,073	0,103	0,116	0,164
4447,85	0,043	0,046	0,077	0,086	0,121	0,121	0,172	0,181	0,263	0,297	0,336
4454,50			0,022							0,142	
4459,24	0,046	0,047	0,079	0,095	0,116	0,121	0,172	0,185	0,254	0,289	0,345
4461,75	0,020		0,023	0,037	0,041	0,037	0,039	0,043	0,086	0,112	0,124
4466,70	0,016		0,026	0,043	0,040	0,044	0,046	0,056	0,086	0,125	0,147
4476,20	0,014	0,022	0,026	0,036	0,051	0,039	0,042	0,056	0,086	0,125	0,151
4482,35		0,045		0,086		0,086		0,151	0,237	0,259	0,306
4494,67	0,046	0,047	0,073	0,099	0,129	0,129	0,168	0,172	0,259	0,276	0,349
4528,78			*	0,086	**0,108**	0,138	0,172	0,177	0,259	0,284	0,340
4531,25	0,021		0,032			0,056	0,078	0,099	0,142		

Schuster[1]) war der erste, welcher über die Ursache der Druckverschiebung von Spektrallinien Spekulationen anstellte. Er vermutete, ohne indes sehr bestimmte Gründe beizubringen, daß die Verschiebung herrührt von der Dichte des Gases, welches die betreffende Linie emittiert, und nicht von dem Druck, unter dem es steht. Die Erfahrung stützt indes diese Vermutung nicht.

Der nächste Erklärungsversuch kam von Fitzgerald[2]), der darauf hinwies, daß die Periode der von einem Körper emittierten Wellen eine Funktion der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist, und daß demnach, da diese Konstante für ein Gas mit dessen Druck wächst, die Druckverschiebung herrührt von der durch die Druckvariation bewirkten Änderung der Dielektrizitätskonstanten des den Bogen umgebenden Gases. Eine Würdigung dieser Theorie folgt weiter unten.

Humphreys[3]) macht auf den Umstand aufmerksam, daß die Schwingungsperioden eines Körpers proportional seinen linearen Dimensionen sind und mit deren Zunahme wachsen. Er folgert dann, daß die Teilchen im Bogen infolge ihrer thermischen Bewegung häufig zusammenstoßen und so ihre innere Energie vergrößern werden, woraus begreiflicherweise eine Ausdehnung des einzelnen Teilchens, und infolgedessen eine Verschiebung seiner Spektrallinien nach Rot resultieren mag. Eine Druckerhöhung bedeute also eine entsprechende Zunahme der Zahl der Zusammenstöße und darum vermutlich eine Ausdehnung der zusammenstoßenden Teilchen und eine Verschiebung ihrer Linien. Diese Idee ist nicht besonders zufriedenstellend, da sie die Natur der Zusammenstöße nicht erklärt, und da nach ihr die Wellenlänge eine Funktion der Temperatur sein müßte, eine Beziehung, welche die Erfahrung nicht ergibt.

In einer späteren Abhandlung untersucht Humphreys[4]) eingehend die spektroskopischen Effekte der Wechselwirkungen von Atomen für den Fall, daß sie zum Teil aus schnell rotierenden Elektronenringen bestehen. Es wird vorausgesetzt, daß die Elektronen zahlreich sind — von der Ordnung $N\,10^3$, wo N das Atomgewicht bezeichnet — und daß sie um eine gemeinsame Achse mit einer Frequenz von der Ordnung derjenigen der Spektrallinien rotieren. Solche Atome würden in ihrer unmittelbaren Nähe starke magnetische Felder besitzen und

1) Schuster, Astrophys. Journ. 3, 292, 1896.
2) Fitzgerald, Astrophys. Journ. 5, 210, 1897.
3) Humphreys, Astrophys. Journ. 6, 169, 1897.
4) Humphreys, Astrophys. Journ. 23, 233, 1906.

darum aufeinander in derselben allgemeinen Weise wirken wie ein äußeres magnetisches Feld, d. h. sie würden einander im Sinne des Zeeman-Effektes beeinflussen. Bei ihrer wechselseitigen Annäherung und Entfernung würden sie aneinander induzierte Ströme hervorbringen, welche die Rotationsgeschwindigkeit der Elektronen vergrößern oder verkleinern, je nachdem der Abstand zwischen ihnen sich ändert und ihre Achsen relativ zueinander orientiert sind. Sind sie so orientiert, daß sie sich gegenseitig anziehen, so werden sie während einer Annäherung gegenseitig ihre Ströme schwächen, d. h. die Rotationsgeschwindigkeit verringern und folglich die Spektrallinien nach Rot zu verschieben. Die umgekehrte Wirkung — eine Verschiebung nach Violett zu — ergibt sich, wenn die Atome so orientiert sind, daß sie einander bei einer Annäherung magnetisch abstoßen. In dem ersten Falle kommen sie einander näher als in dem zweiten, so daß die Linie mehr nach Rot als nach Violett verschoben wird. Auf diese Weise wird sowohl die Verbreiterung als auch die Verschiebung von Spektrallinien unter Druck erklärt; hinsichtlich der genaueren Begründung der Theorie und der einzelnen Berechnungen muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Ihre allgemeinen Folgerungen sind im nachstehenden wiedergegeben.

„Wenn die Dichte mehr und mehr zunimmt, wird ein entsprechend wachsender Teil des Lichtes während der Zeit emittiert werden, während welcher die Atome nahe genug einander sind, umeinander zu beeinflussen. Es wird dann drei Ursachen einer Verbreiterung geben:

a) die thermische Bewegung im Visionsradius,

b) die Bewegung im Visionsradius infolge der wechselseitigen Anziehung und Abstoßung der Atome — b) überwiegt a) wahrscheinlich in vielen Fällen,

c) die wechselseitig in den Atomen induzierten Ströme.

Sowohl a) als auch b) bewirkt eine symmetrische Verbreiterung; infolge des Umstandes, daß die Wirkung von c) am größten ist, wenn die Atome so orientiert sind, daß sie einander anziehen (die Atome kommen hier näher zusammen und bringen folglich eine größere Induktionswirkung hervor), wird indes c) eine unsymmetrische Verbreiterung verursachen, so daß die Verbreiterung infolge dieser Ursache überwiegend nach der Seite größerer Wellenlänge geht.

Unter den spektroskopischen Erscheinungen, welche demgemäß von einem dichten Gas erwartet werden dürfen, sind folgende zu nennen.

1. Alle Linien dürften an Breite zunehmen, wenn der Druck in ihrer Emissionsquelle erhöht wird.

2. Mit Zunahme des Druckes werden die Maxima aller Linien nach dem roten Ende des Spektrums zu sich verschieben. (Dies ist eine allgemeine Folgerung, mögliche Ausnahmen werden weiter unten erwähnt werden.)

3. In der Regel wird die Verbreiterung einer Linie größer sein als ihre Druckverschiebung, obzwar sie bei einer kurzen Exposition auf einem Negativ als eine schmale verschobene Linie erscheinen mag.

4. Da die Intensität des magnetischen Feldes von seiten eines Kreisstromes umgekehrt der dritten Potenz des Abstandes von ihm variiert, der mittlere Abstand zwischen den Molekülen eines Gases (im Bogen vermutlich einatomig) dagegen direkt proportional ist der dritten Wurzel aus dem Druck, so dürften die Verbreiterung und die Verschiebung angenähert lineare Funktionen des Druckes sein, d. h. sie dürften angenähert wie der durchschnittliche störende Einfluß der Atome wachsen oder wie die Stärke derjenigen Teile ihrer magnetischen Felder, in denen sie sich befinden.

5. Die Verbreiterung und Verschiebung werden unabhängig von der Natur des umgebenden Gases sich herstellen, da alle Atome als magnetisch vorausgesetzt werden. Die Verschiebung wird indes mit dem Atomgewicht des umgebenden Gases wachsen, da schwerere Atome stärkere magnetische Felder besitzen.

6. Die Verschiebungen analoger Linien verschiedener Elemente von dem gleichen allgemeinen Charakter, Elemente derselben Mendelejeffschen Gruppe, werden mit wachsendem Atomgewicht zunehmen, da die Stärke des magnetischen Feldes eines Atoms wahrscheinlich eine zunehmende Funktion des Atomgewichtes ist.

7. Jede Gruppe von Linien eines bestimmten Elementes, z. B. eine Serie, welche Zeeman-Effekte proportional der Wellenlänge ergibt, wird unter Druck in derselben Weise verschoben.

8. In der Regel werden Linien von großem Zeeman-Effekt große Druckverschiebungen zeigen, während diejenigen von kleinem Zeeman-Effekt wenig verschoben werden.

9. Linien, z. B. Bandenlinien, welche keinen Zeeman-Effekt zeigen, werden nicht verschoben werden."

Die vorstehenden Folgerungen standen und stehen noch in wesentlicher Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Wilsing[1]) benutzt Lommels Theorie um zu zeigen, daß eine Verschiebung von Spektrallinien nach Rot zu durch Dämpfung hervor-

1) Wilsing, Astrophys. Journ. 7, 317, 1898.

gebracht werden kann. Diese Theorie verlangt indes, daß die Verschiebung viel kleiner sei als die Verbreiterung. Sie nimmt an, daß die verzögernde Ursache lediglich in der Abnahme der Schwingungsamplitude beruhe. Indes fand Bessel, daß ein in Luft schwingendes Pendel eine Abnahme der Amplitude zeigt und eine größere Periode besitzt als im Vakuum. Wenn diese verzögernde Wirkung für leuchtende Teilchen angenommen werden darf, dann müßte die Verschiebung von Spektrallinien ohne gleichzeitige Verbreiterung statthaben.

Godfrey[1]) hat auf Grund akustischer Analogien gezeigt, daß im Falle einer gedämpften Schwingung die Verschiebung zur Verbreiterung ungefähr wie die Wellenlänge zum Durchmesser des leuchtenden Teilchens sich verhalten wird.

In einer Notiz über die Verschiebung von Spektrallinien sagt Larmor[2]): „Die Verschiebung muß in Zusammenhang gebracht werden mit elektrischen Eigenschaften des umgebenden Gases; mechanischer Druck hat seinen Ursprung lediglich in der translatorischen Bewegung der Moleküle, und diese ist so langsam, daß sie schwerlich in eine Beziehung tritt zu den Strahlungsperioden. Aus diesem Grunde ist das Phänomen wahrscheinlich ausschließlich als Dichte-Effekt darzustellen. In elektrischer Hinsicht ist die Wirkung einer Vergrößerung der Dichte eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des Mediums, d. h. eine Verminderung der wirksamen Elastizität des Äthers, welche die Strahlung fortpflanzt. Dies ist die durchschnittliche Wirkung; ein jedes Molekül für sich beeinflußt, dank der Wirkung seines Kraftfeldes oder Ätherzwanges, einen ihm zugehörigen Bereich im Äther, in welchem die wirksame Elastizität vermindert ist. Die elastische Energie, welche die Eigenschwingungen eines Oszillators unterhält, sitzt in diesem Kraftfeld im umgebenden Äther; und gemäß dynamischer Prinzipien muß jede Lockerung des Zwanges in diesem Felde, wie sie ein benachbartes Molekül — die Gleichheit der Perioden bedingt eine gewisse Verstärkung — hervorbringen wird, im allgemeinen die Tendenz haben, die Eigenperiode zu vergrößern und somit die Strahlung nach einer größeren Wellenlänge zu verschieben.

Nach bekannten dynamischen Prinzipien kann die Änderung der Eigenperiode infolge einer geringen Konstitutionsänderung des schwingenden Systems geschätzt werden, indem die geänderte kinetische und potentielle Energie der betrachteten Oszillatorart auf Grund der Annahme berechnet wird, daß die Art ungeändert bleibt.

1) Godfrey, Astrophys. Journ. **8**, 114, 1898.
2) Larmor, Astrophys. Journ. **26**, 120, 1907.

In dem vorliegenden Falle mag etwas Licht auf die Größe des zu erwartenden Effektes durch die Annahme geworfen werden, daß das strahlende Molekül im Mittelpunkt einer Kugel freien Äthers liege, außerhalb welcher das molekular konstituierte Gas in ein kontinuierliches Medium übergeführt sein soll, welches die Dielektrizitätskonstante K des Gases besitzt. Da die Art der Schwingung dieselbe sein soll wie zuvor, so wird dadurch ihre kinetische (magnetische) Energie im Verhältnis zu ihrem Wert im Vakuum nicht beeinflußt, indes wird ihre elastische (elektrische) Energie im Verhältnis K^{-1} geändert, wobei K verschieden von Eins ist. Um eine rohe Schätzung zu erhalten, wollen wir voraussetzen, daß das schwingende Ätherfeld außerhalb einer konzentrischen Kugelfläche vom Radius a liege, und daß das elektrische Feld mit dem Abstand nach dem Gesetz r^{-n}, multipliziert mit einer Richtungsfunktion, sich ändere. Die statische Energie in ihm, gemessen von außen bis zu einer konzentrischen Kugelfläche vom Radius c, wird proportional sein

$$\int_c^\infty r^{-2n} 4\pi r^2 dr \text{ oder } \frac{4\pi}{2n-3} c^{-2n+3}.$$

Wenn darum das Feld außerhalb des Abstandes $c = ka$ mit einem Material von der Dielektrizitätskonstanten K, die nicht viel von Eins verschieden ist, erfüllt ist, so wird dadurch die gesamte statische Energie der Schwingung in dem Verhältnis $a^{-2n+3} - c^{-2n+3}(1 - K^{-1})$ zu a^{-2n+3} d. h. $1 - k^{-2n+3}(1 - K^{-1})$ zu 1 geändert. Die Frequenz der Schwingung wird wie die Quadratwurzel hieraus vergrößert. Für Luft von Atmosphärendruck ist $K = 1{,}0006$, und Herr Humphreys gibt die entsprechende Änderung der Wellenlänge zu ungefähr 10^{-6} an. Es ist also $k^{-2n+3} \times 0{,}0006$ ungefähr gleich 10^{-6}. Wenn der Oszillator sich wie ein einfacher Hertzscher Dipol verhält, ist $n = 3$, das andere Glied, welches die Strahlung darstellt, kommt in der Nähe des Oszillators nicht in Betracht. So wird k^{-3} von der Ordnung $\frac{1}{600}$, also k ungefähr $8^1/_2$. In einem Gas von Atmosphärendruck ist der mittlere Abstand der Moleküle ungefähr 10 mal größer als der Moleküldurchmesser; und wenn $n = 3$ ist, so befindet sich ungefähr nur $\frac{1}{27}$ ihrer Energie außerhalb einer um sie mit dem dreifachen Moleküldurchmesser beschriebenen Kugel. Es ist somit nicht unsinnig, wenn man den Einfluß diskontinuierlicher Verteilung der Gasmoleküle durch denjenigen eines kontinuierlichen Mediums ersetzt, das bis auf einen

Abstand gleich dem Achtfachen des Durchmessers des Moleküls von dessen Mittelpunkt dieses umgibt. Indes sind diese Angaben natürlich viel zu unbestimmt, als daß sie mehr als ein Beweis dafür sein könnten, daß der dielektrische Einfluß der benachbarten Moleküle den Effekt der Größenordnung nach richtig gibt. Für die nächste höhere Art möglicher Schwingung, $n = 4$, würde k ungefähr $3^1/_2$ sein, was eben noch zulässig ist; indes für $n = 5$ würde k nur wenig größer als 2 sein, was wohl auszuschließen ist. Es läßt sich also in gewisser Weise vermuten, daß die einer jeden Spektrallinie entsprechende Eigenschwingung (ausgenommen natürlich dicht am Ursprung) von der einfachen Natur derjenigen eines Hertzschen Dipols ist. Wenn übrigens n nicht gleich 3 wäre, so würde der Effekt nicht proportional der Gasdichte sein. Wir haben den durchschnittlichen Effekt geschätzt, über welchen sich eine allgemeine Verbreiterung der Linie infolge der unregelmäßigen dichteren Annäherungen der Moleküle lagert.

Die Verschiebung ist an Bandenspektren nicht beobachtet worden. Der Oszillator ist in diesem Falle vermutlich ein Molekül; und es mag die Vermutung nicht zu gewagt sein, daß aus diesem Grunde sein Energiefeld mehr in das Gebiet zwischen seinen Atomen konzentriert ist; ein größerer Wert von n würde den Unterschied ergeben."

In einer Bemerkung zu einer Larmors Theorie sagt Humphreys[1]) folgendes. Es erscheint unbedenklich anzunehmen, daß die Periode eines schwingenden Körpers abhängt sowohl von der Elastizität des Körpers selbst, als auch von derjenigen des umgebenden Mediums, welches seine Schwingungen aufnimmt; darum wird eine Änderung in einer von diesen Elastizitäten die Periode ändern. In allen diesen Fällen gilt bei Konstanz der Masse die Gleichung $et^2 = k$, wo k eine Konstante, e der Elastizitätsmodul und t die Periode ist. Deshalb verursacht im Falle eines Spektrallinien emittierenden Oszillators eine Abnahme von e eine entsprechende Zunahme von λ^2. Je größer λ ist, ein desto kleinerer Zuwachs ist notwendig, um eine bestimmte Zunahme seines Quadrats zu ergeben.

Wenn folglich die Quelle einer Spektrallinie eine Art von Hertzschem Dipol ist und ihre Druckverschiebung von der Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums herrührt, so dürfen wir, wie es scheint, unter anderen Wirkungen des Druckes folgende erwarten.

a) Verschiebung der ganzen Linie nach Rot zu.

1) Humphreys, Astrophys. Journ. 26, 297, 1907.

Was wir erhalten, ist eine Verbreiterung der Linie sowohl nach Violett als nach Rot, wobei die letztere überwiegt.

b) Die Zunahme von λ^2 ist eine lineare Funktion des Druckes.

Unglücklicherweise ist die Änderung von λ zu klein, als daß diese Beziehung geprüft werden könnte. Ist $\lambda_1 - \lambda_0$ oder $\Delta\lambda$ die Änderung der Wellenlänge infolge der Änderung des Druckes um $p_1 - p_0$, dann ist $\lambda_1{}^2 - \lambda_0{}^2 = 2\,\lambda_0 \Delta\lambda + \Delta\lambda^2$ oder einfach $2\,\lambda_0 \Delta\lambda$ innerhalb der experimentellen Genauigkeit, da $\Delta\lambda$ immer sehr klein ist.

Es ist indes $\Delta\lambda$ angenähert eine lineare Funktion der Druckzunahme und kann darum auch $2\,\lambda_0 \Delta\lambda$ oder $\lambda_1{}^2 - \lambda_0{}^2$, da $\Delta\lambda^2$ vernachlässigt werden.

c) Je größer die Dielektrizitätskonstante des benutzten Gases ist, desto größer ist die Verschiebung für einen bestimmten Druck.[1]

Diese Folgerung ist noch nicht sichergestellt; sie verlangt die schwer zu erlangende Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten im Innern des Bogens.

d) Je größer λ ist, desto geringer ist seine Verschiebung.

Die Beobachtung ergibt keine gut ausgeprägte Beziehung zwischen Wellenlänge und Druckverschiebung; indes die Tendenz geht unzweifelhaft nach der entgegengesetzten Richtung, d. h. es sind die Verchiebungen größer für größere Wellenlängen.

Vielleicht läßt sich diesen und allen anderen Einwänden dadurch begegnen, daß die Elastizität, welche die Periode einer Linie bestimmt, in geeigneter Weise zwischen dem Atominnern selbst und dem umgebenden Medium verteilt wird. Aber dadurch wird das Problem sehr kompliziert, und es muß zweifelhaft erscheinen, ob die Theorie ebenso brauchbar zur Erklärung der Beobachtungen gemacht werden kann, wie es für die Annahme einer magnetischen Wechselwirkung zwischen „Saturn"-Atomen der Fall ist.

Ich stimme darin Larmor durchaus bei, daß die Verschiebung von Spektrallinien wahrscheinlich nicht ausschließlich ein Druckeffekt ist, obwohl sie direkt proportional mit dem Druck des umgebenden Gases zunimmt. Aber ich kann ihm in der Bezeichnung Dichte-Effekt nicht beistimmen, da diese schweren Atomen einen Einfluß proportional ihrer Masse zuzuschreiben scheint, eine Beziehung, welche experimentell keineswegs bestätigt wird; in Wirklichkeit scheinen die Massen benachbarter Atome von sekundärer Bedeutung zu sein. Möglicherweise dürfte die Bezeichnung Nähe-Effekt besser auf die Ergebnisse der Beobachtung passen, da sie sich auf die Zahl von Individuen ohne Rücksicht auf die ihnen eigentümliche Masse sich bezieht und da Proportionalität zum Druck verschieden ist von Proportionalität zur Dichte.

Richardson[1]) hat kürzlich eine andere Theorie über die Druckverschiebung von Spektrallinien entwickelt. Er skizziert seine Ideen in folgender Weise. „Kurz, die zu entwickelnde Theorie schreibt die Druckverschiebung von Spektrallinien der Wirkung sich beeinflussender Schwingungen in den benachbarten Atomen zu. Die Tatsache, daß ein Atom A Licht emittiert, bedeutet, daß es umgeben ist von einem Wechselfeld elektrischer Kraft. Dieses elektrische Wechselfeld wird in benachbarten Atomen erzwungene Schwingungen von gleicher Periode und, unter gewissen Bedingungen, von gleicher Phase hervorbringen. Das elektrische Feld der erzwungenen benachbarten wird auf das emittierende Elektron im Atom A zurückwirken und auf diese Weise, wie gezeigt werden wird, die Periode des letzteren vergrößern. Es wird dann notwendig sein, die Rückwirkung auf A infolge von erzwungenen Schwingungen des Atoms B zu berechnen, sie zu summieren für alle vorkommenden Atome B und den Einfluß der resultierenden Rückwirkung auf die Periode von A zu finden."

Durch eine eingehende Rechnung wird die Gleichung

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\varepsilon^2 \lambda_0{}^2 (\mu^2 - 1)}{6\pi^2 m c^2 a^3}$$

erhalten, worin $\delta\lambda$ die Änderung der Wellenlänge λ_0 bedeutet, ε die Ladung des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, μ den Brechungsindex des Mediums für Licht von der Wellenlänge λ_0 und a „den Radius der Kugel, innerhalb welcher der Mittelpunkt eines Atoms der Art B nicht liegen kann". „Es ist klar, daß a von der Größenordnung des Radius des Atoms A sein und als obere Grenze die Summe die Radien A und B haben wird.".

Über diese Theorie äußert sich Humphreys[2]) folgendermaßen: „Diese Gleichung verlangt, daß die Änderung der Wellenlänge positiv im Sinne einer Verschiebung nach Rot zu sei, daß sie proportional der Dichte oder dem Druck des umgebenden Gases zunehme, und endlich, daß sie direkt proportional der dritten Potenz der untersuchten Wellenlänge sei. Die zwei ersten Forderungen stimmen mit der Erfahrung überein, nicht aber die dritte. Die Druckverschiebungen verschiedener Linien sogar desselben Elements differieren beträchtlich; unzweifelhaft nimmt die durchschnittliche Verschiebung mit wachsender Wellenlänge zu, sie ist indes angenähert der ersten und nicht der dritten Potenzen derselben proportional. Außerdem sind die Verschiebungen, welche sich

1) Richardson, Phil. Mag. **14**, 557, 1907.
2) Humphreys, Astrophys. Journ. **27**, 194, 1908.

aus der Gleichung von Prof. Richardson berechnen lassen, fünf- bis fünfundzwanzigmal größer als die experimentell gefundenen. Es stimmt darum vermutlich die hypothetisch angenommene Struktur nicht gut mit dem wirklichen Atom überein.

In einem anderen Teil seiner Abhandlung untersucht Richardson die magnetische Wechselwirkung zwischen leuchtenden Atomen, die zuerst von Humphreys[1]) diskutiert wurde, indes auf Grund der Annahme, „daß das magnetische Feld eines Atoms nicht größer sei als dasjenige, welches gesättigtem Eisen entspricht,“ und kommt zur Folgerung, daß diese Wirkung viel zu klein sei, als daß sie die beobachteten Verschiebungen hervorbringen könnte.

Auf diesen Teil der Abhandlung gibt Humphreys[2]) folgende Erwiderung: „Da indes die magnetische Permeabilität und der Sättigungspunkt eines Stückes von Eisen oder einer anderen Substanz von seinem physikalischen Zustand abhängt und von der Legierung oder Verbindung mit anderen Elementen, so erscheint es nicht plausibel, daß die magnetische Intensität eines Materials als eines Ganzen dieselbe ist wie diejenige seiner Atome. Wie dem aber auch sein mag, es ist jedenfalls sicherer, auf eine direkte experimentelle Erkenntnis, wenn sie zu gewinnen ist, sich zu verlassen, und diese, denke ich, besitzen wir für das leuchtende Atom, wie weiter unten dargelegt werden wird.

Die Erfahrung zeigt, daß ein magnetisches Feld auf ein anderes wirkt, ohne daß bis jetzt eine andere Art der Einwirkung entdeckt worden wäre, ferner daß ein magnetisches Feld immer einen elektrischen Strom begleitet und eine andere Art der Erregung von Magnetismus nicht sicher bekannt ist, endlich daß eine bewegte elektrische Ladung einen elektrischen Strom konstituiert. Aus diesen Gründen erscheint es sicher, daß das leuchtende Teilchen, welches von einem Magnetfeld beeinflußt wird, selbst ein Magnetfeld besitzt infolge der Bewegung elektrischer Ladungen, die, wie die Erfahrung lehrt, negatives Vorzeichen haben. Außerdem wissen wir, daß Spektrallinien bei der Erzeugung in einem Magnetfeld in Komponenten zerlegt werden, von denen die einen eine größere, die anderen eine kleinere Wellenlänge als die unveränderte Linie haben. Und dies bedeutet, daß die Elektronen in einer Weise sich bewegen, daß ihre Perioden vergrößert oder verkleinert werden können je nach der Orientierung des Atoms im

1) Humphreys, Astrophys. Journ. **28**, 233, 1906.
2) Humphreys, Astrophys. Journ. **27**, 194, 1908.

störenden Feld, Verhältnisse, welche dadurch erschöpfend beschrieben werden können, daß wir ihnen zirkulare oder elliptische Bahnen zuschreiben.

Deshalb können wir eine Struktur annehmen, die in einem kreisförmigen Ring oder mehreren Ringen rotierender Elektronen besteht, wobei alle Ringe in derselben Ebene liegen und alle in derselben Richtung um eine gemeinsame Achse rotieren. Die Elektronen in einem Ring können temporär etwas aus ihm herausgedrängt oder in anderer Weise gestört werden; ihr normaler Zustand wird indes in bezug auf einen Punkt der Achse in einer Anordnung in gleichen Abständen und mit gleicher Winkelgeschwindigkeit bestehen. Alle diese Ringe werden induktiv miteinander gekoppelt sein, so daß eine Änderung der Winkelgeschwindigkeit eines Ringes durch ein äußeres magnetisches Feld begleitet wird von einer Änderung der Winkelgeschwindigkeit jedes anderen, wenn auch nicht von gleicher Größe, so doch von gleichem Sinn.

Betrachten wir der Einfachheit halber einen einzigen derartigen Ring von Elektronen. Es wurde von Langevin[1]) gezeigt, daß lediglich die Winkelgeschwindigkeit, nicht der Bahnradius eines solchen Ringes variieren wird, wenn er in ein sich änderndes Magnetfeld gebracht wird. Es ist also der Wert seiner Selbstinduktion eine Konstante und folglich wird jeder in ihm induzierte Strom durch die Gleichung gegeben:

$$E = L\frac{di}{dt} + Ri,$$

wo E die induzierte elektromotorische Kraft, L die Selbstinduktion des Kreises, $\frac{di}{dt}$ die Änderungsgeschwindigkeit des Stromes, R der Ohmsche Widerstand des Kreises und i die Stromstärke bezeichnet. Da in dem vorliegenden Falle der Kreis nur aus einer einzigen Windung besteht, so ist $E = \frac{dN}{dt}$, oder es ist die elektromotorische Kraft direkt proportional der Änderungsgeschwindigkeit des magnetischen Induktionsflusses durch den Ring. Da die Elektronen vermutlich keinen Widerstand auf ihrer Bahn zu überwinden haben, so ist außerdem $R = 0$ und darum $di = \frac{dN}{L}$, d. h. es ist der induzierte Strom immer proportional der gesamten Änderung des magnetischen Induktionsflusses durch den Kreis und hat dasselbe Vorzeichen, und weiter, es dauert

1) Langevin, Journ. de Phys. 4, 678, 1905.

jeder induzierte Strom ohne Änderung so lange an, als nicht eine neue Änderung des Induktionsflusses durch den Kreis statthat.

Ein solcher Ring von Elektronen wird Ätherschwingungen hervorbringen, deren Wellenlänge durch die Gleichung gegeben wird.

$$\frac{v}{\lambda} = \frac{n\,\omega}{2\,\pi} = KS, \qquad (1)$$

wo v die Lichtgeschwindigkeit, n einen numerischen Koeffizienten, ω die Winkelgeschwindigkeit der Elektronen, S die durchschnittliche Stärke des vom Kreis umschlossenen magnetischen Feldes der bewegten Elektronen und K eine Konstante bedeutet, deren Wert durch die Bahn, die Zahl und Ladung der Elektronen bestimmt wird. Ob indes die Frequenz der Spektrallinien dieselbe wie diejenige der Rotation der Elektronen ist oder nur ein Vielfaches oder ein Bruchteil von ihr ist, kommt für die folgende Überlegung nicht in Betracht, da jede Änderung in dieser Hinsicht einfach eine Änderung von S bedingen würde. Es ist lediglich notwendig, daß die Frequenz der emittierten Wellen direkt von jener Rotationsbewegung abhängt, so daß jede Änderung in der Periode dieser Bewegung proportionale Änderungen in der Frequenz der Spektrallinien hervorbringen wird.

Aus Gleichung (1) erhalten wir

$$-v\frac{d\lambda}{\lambda^2} = K d S. \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$-\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dS}{S}. \qquad (3)$$

Nun kann dS erhalten werden, indem man ein Magnetfeld von der Stärke H auf das Teilchen wirken läßt; es wird dann (3)

$$-\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{H}{S}. \qquad (4)$$

Indem wir H für dS in (2) substituieren, erhalten wir

$$\frac{d\lambda}{H\lambda^2} = C = \text{constans}.$$

Dies aber ist das wohl bekannte Zeemansche Gesetz und deshalb erscheint es durchaus plausibel, daß das hypothetisch angenommene Teilchen in seiner Struktur genau mit dem wirklich leuchtenden Teilchen übereinstimmt. Im allgemeinen werden solche Teilchen bei einer Änderung des Abstandes zwischen ihnen sich gegenseitig induktiv beeinflussen. Wenn ihre Nord- oder Südpole einander gegenüberstehen, wird die Frequenz ihrer Spektrallinien vermehrt und ihre Wellenlänge verringert werden, während sie sich gegenseitig nähern, da in diesem

Falle die Induktion den Strom verstärkt, d. h. die Umlaufsgeschwindigkeit der Elektronen vergrößert; indem sie sich bei unveränderter Stellung ihrer Pole voneinander entfernen, wird jedoch die Induktion die Wellenlänge vergrößern. Wenn indes dem Südpol des einen der Nordpol des anderen gegenübersteht, wird die Wellenlänge zunehmen bei der Annäherung und abnehmen bei der Entfernung. In allen Fällen bedeutet also die gegenseitige Annäherung leuchtender Atome eine Verschiebung ihrer Spektrallinien nach Rot oder Violett zu, während ihre Entfernung eine entsprechende Zurückverschiebung der Linien an ihren normalen Ort bedeutet, nämlich an den Ort, wo sie bei verdünntem Gas erscheinen in geringster Breite und größter Schärfe. Es wird darum die Breite von Spektrallinien im großen und ganzen vermutlich bestimmt durch die gegenseitige Induktion ihrer leuchtenden Atome; hierbei ist die Größe dieser Wirkung notwendig unabhängig von der absoluten Stärke ihrer magnetischen Felder. Es wird nämlich ein schwaches Feld ein anderes gleich schwaches Feld in demselben Verhältnis beeinflussen, wie zwei starke gleich orientierte aufeinander wirken. Wenn indes ihre Felder sehr schwach sind, wird sich nur eine nahezu symmetrische Verbreiterung der Spektrallinien einstellen, da in diesem Falle die Teilchen bei ihrer thermischen Bewegung nahezu gleichweit einander sich nähern, mögen sie sich anziehen oder abstoßen. Wenn jedoch ihre magnetischen Felder stark sind, wird die Verbreiterung zusammen mit einer Verschiebung des Intensitätsmaximums nach Rot zu größer sein, da sie bei einer Anziehung und somit bei den gegenseitig induzierten Gegenströmen merkbar dichter als im umgekehrten Falle zusammenkommen werden — ein jedes in den stärkeren Teil des magnetischen Feldes des anderen, wo die Induktion entsprechend größer ist.

Es bleibt weiter noch übrig die Stärke ihrer Felder zu finden, und dies kann leicht mit Hilfe der Gleichung (4) geschehen, in der alle Größen, ausgenommen S, direkt meßbar sind. Indem bekannte Werte für diese Größen eingesetzt werden, findet sich, daß $S = 45 \times 10^7$ ist, also ungefähr einige tausend Male größer als für den stärksten Elektromagneten; es darf demnach eine unsymmetrische Verbreiterung von der Ordnung der wirklich beobachteten erwartet werden.

Teilchen, die so starke Felder besitzen und unter dem Einfluß der Temperatur umherschießen, werden bei einer Begegnung einander drehen in einer Weise, wie sie Ewing[1]) für die Moleküle von heißem Eisen

1) Ewing, Induction in Iron and other Metals, S. 334.

annimmt, und zwar weitgehend unabhängig von dem relativ schwachen Feld eines Elektromagneten. Eine Unabhängigkeit dieser Art scheint auch von dem Zeeman-Effekt verlangt zu werden, da ja die beschleunigten und verzögerten Komponenten einer Spektrallinie nahezu, wenn nicht ganz, die gleiche Intensität besitzen."

Gemäß dem Vorstehenden sind drei unabhängige Theorien zur Erklärung der Druckverschiebung von Spektrallinien entwickelt worden:

a) Von Humphreys: die gegenseitigen Induktionen von „Saturn"- oder magnetischen Atomen, in Wahrheit ein Zeeman-Effekt.

b) Von Larmor: Zunahme der Dielektrizitätskonstanten des Gases mit wachsendem Druck, darum eine Abnahme seiner elektrischen Rigidität und folglich eine Zunahme des in ihm liegenden elektrischen Oszillators.

c) Von Richardson: Rückwirkung auf den emittierenden Oszillator von seiten erzwungener Schwingungen in dem umgebenden Gas.

Indes das Problem der Druckverschiebung von Spektrallinien ist ein großes und da es mit der Struktur der Atome und ihrer Ausstrahlung zusammenhängt, so verdient es noch weitere experimentelle Untersuchung und theoretische Diskussion.

(Aus dem Englischen übersetzt von J. Stark).

(Eingegangen 5. Mai 1908.)

Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metalllegierungen.

(Zur Abhandlung von Herrn Guertler.[1]))

Von **N. Kurnakow** und **S. Żemčžuzny.**

Diejenige Stelle dieser Übersicht [1]), in welcher der Referent unsere Arbeiten erwähnt und dabei unzutreffende Bemerkungen macht, nötigt uns diese zu beantworten.

Die beste Widerlegung der Worte des Herrn Guertler sehen

1) Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 5, 17, 1908.

wir in wortgetreuer Wiedergabe des Protokolls, auf welches Herr Guertler sich beruft. Unsere erste Mitteilung über die elektrische Leitfähigkeit fester Metallösungen ist in der Sitzung der russischen phys.-chem. Gesellschaft vom 7./20. Sept. 1906 gemacht worden. In einer früheren Mitteilung vom 11./24. Mai 1906, betreffend die Natur der Kupfernickellegierungen, die eine kontinuierliche isomorphe Mischungsreihe bilden, haben wir auf den Zusammenhang zwischen der Existenz von festen Lösungen und der kontinuierlichen Änderung verschiedener physikalischer und mechanischer Eigenschaften hingewiesen, und somit über die Natur des Konstantans und anderer in der Technik gebräuchlicher Legierungen Klarheit geschafft.

Anknüpfend daran wurden untersucht die analogen Legierungen $Cu + Au$, in Anbetracht dessen, daß das Diagramm von Matthiessen, welches von einer kontinuierlichen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit zeugt, nicht mit den Angaben von Roberts-Austen und Kirke-Rose in Einklang stand; letztere Forscher haben ein Eutektikum und folglich auch eine Lücke in der Reihe der von Gold und Kupfer gebildeten festen Lösungen gefunden.

Außerdem wurden mit gleicher Absicht die Systeme $Co + Cu$ und $Mn + Cu$ thermisch untersucht, für deren elektrische Leitfähigkeiten Messungen von Reichardt, Feußner und Lindeck vorlagen.

Die Resultate dieser Arbeiten wurden der chemischen Sektion der russ. phys.-chem. Gesellschaft am 7./20. Sept. 1906 vorgetragen[1]), während die Arbeit des Herrn Guertler „Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen" bei der Redaktion der Zeitschr. f. anorg. Chemie am 8. Oktober 1906 eingegangen und am 18. Dezember 1906 im Druck erschienen ist.

Wie schon eingangs erwähnt, sind die Sitzungsberichte von Herrn Guertler ungenau wiedergegeben worden, und deshalb erlauben wir uns denjenigen Teil, der die elektrische Leitfähigkeit betrifft, in wörtlicher Übersetzung hier anzuführen:

. . . . „Die Schmelzkurve (der *Cu-Au*-Legierungen) bildet eine kontinuierliche Linie mit einem Temperaturminimum bei 884° (40,5 Atom % *Cu*). Die mikroskopische Untersuchung der mit einer Mischung von Eisenchlorid und Salzsäure angeätzten Schliffe zeigt ein Kristallisationsbild, das für eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen charakteristisch ist (homogene Körner ohne Zwischensubstanz). Die Existenz der isomorphen Mischung in allen Verhältnissen wird auch durch die be-

1) Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft **38**, 1048—1050, 1050—1052, 1906.

kannten Untersuchungen Matthiessens über die elektrische Leitfähigkeit metallischer Legierungen gestützt. Für das System *Cu-Au* wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung durch eine ununterbrochene Kurve mit einem charakteristischen Minimum ausgedrückt.[1]) Analoge Leitfähigkeitsdiagramme, wie sie Matthiessen, Feußner und Nichols erhalten haben, entsprechen Legierungen, für welche die thermische Untersuchung eine ununterbrochene Reihe von isomorphen Mischungen festgestellt hat, so z. B. bei den Legierungen von Silber mit Gold (Gautier, Roberts-Austen), Kupfer mit Nickel (Kurnakow und Żemčžuzny), Kupfer mit Mangan (Żemčžuzny, Urazow, Rykowskow). Die binären Systeme, die eine Lücke in der Reihe der festen Lösungen aufweisen, müssen ein Leitfähigkeitsdiagramm besitzen, daß aus 3 Ästen besteht.[2]) Die beiden seitlich absteigenden Äste drücken die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit durch sich bildende feste Lösungen aus. Der mittlere Kurventeil erscheint als eine gerade Linie, entsprechend den Leitungsänderungen mechanischer Mischung von zwei festen Lösungen der Grenzkonzentration, aus denen die erstarrenden Schmelzen im Gebiet der Mischungslücke bestehe. Einen solchen Fall haben wir im System Kupfer-Kobalt; wie Konstantinow, Urazow u. Rykowskow im Schmelzdiagramm der genannten Legierungen gefunden haben, tritt ein Übergangspunkt auf, und zwar bei 6 Atom. $^0/_0$ *Co* und $t = 1110^0$, hierdurch wird eine Lücke in der Mischungsreihe zwischen 6,5 und 85 Atom $^0/_0$ *Co* bestimmt. In Übereinstimmung damit stehen die Angaben Reichardts über die elektrische Leitfähigkeit und den Temperaturkoeffizienten von Kupferkobaltlegierungen."

Unsere Abhandlung „Über die Legierungen des Kupfers mit Nickel und Gold. Die elektrische Leitfähigkeit der festen metallischen Lösungen", in der die im Sitzungsberichte gedrängt wiedergegebenen Gedanken detaillierter entwickelt sind, ist zuerst im letzten Hefte der „Annales de l'Institut Polytechnique de St. Pétersbourg für 1906" abgedruckt. Ein Separatabzug dieser Arbeit wurde der Redaktion der Ztschr. f. anorg. Chemie übersandt und ist dort am 9. März 1907 (Bd. **54**, 149) eingegangen.

Aus unseren Ausführungen folgt, daß noch vor dem Erscheinen der Arbeit des Herrn Guertler in unserem Laboratorium auf Grund

1) Im Original nicht gesperrt.
2) Im Original nicht gesperrt.

oben angeführter theoretischer Vorstellungen die chemische Natur solcher Legierungen untersucht worden ist, in welcher in ausgesprochener Weise der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Auftreten fester Lösungen zum Ausdruck kam.

Wir nehmen an, daß diese Wiedergabe des Tatsachenmaterials den Lesern dieses Jahrbuchs genügen dürfte, um zu entscheiden, ob Herr Guertler eine Berechtigung zu derartigen Bemerkungen hatte, wie er sie in den Fußnoten zu seiner Arbeit uns gegenüber macht. Mit Herrn Guertler in persönliche Polemik zu treten, finden wir nach dem Gesagten überflüssig.

(Eingegangen 20. Juli 1908.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

F. Palmer jun., Ionisation of air by ultraviolet light. Nat. **77**, 582, 1908.
E. Bloch, Sur l'ionisation de l'air par la lumière ultraviolette. C. R. **146**, 892 bis 893, 1908.
K. Herrmann, Beiträge zum Hallwachs-Effekt. 45 S. Diss. Berlin 1908.
De Broglie, Sur l'examen ultramicroscopique des centres chargés en suspension dans les gaz. C. R. **146**, 1010—1011, 1908.
O. W. Richardson and **F. C. Brown**, The kinetic energy of the negative ions from hot metals. Phys. Rev. **26**, 409—410, 1908.
H. A. Wilson, The effect of hydrogen on the discharge of negative electricity from hot platinum. Proc. Roy. Soc. **80**, 379—382, 1908. Phil. Trans. **208**, 247—273, 1908.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

H. A. Wilson, The effect of hydrogen on the discharge of negative electricity from hot platinum. Proc. Roy. Soc. **80**, 379—382, 1908. Phil. Trans. **208**, 247—273, 1908.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

P. Villard, Sur la lumière positive et le passage de l'électricité dans les gaz. Journ. de phys. **7**, 325—361, 1908.
P. Doglio, Sulla durata dell'emissione catodica nei tubi a vuoto. N. Cim. **15**, 193—201, 1908.
H. A. Perkins, A curious ionization effect in a vacuum tube. Phys. Rev. **26**, 415—416, 1908.
H. A. Perkins, A rectification effect in a vacuum tube. Sill. Journ. **25**, 485—492, 1908.
M. Toepler, Bemerkung über Lichtbogen und Büschellichtbogen. Phys. Zeitschr. **9**, 372—373, 1908.
M. Esch, Über den Vorprozeß und die Verzögerung bei der Funkenentladung. 59 S. Diss. München 1908.

O. M. Corbino, Die im Induktionsfunken übergehende Elektrizitätsmenge und dessen sogenannter Widerstand. Phys. Zeitschr. **9**, 411—415, 1908.
L. Amaduzzi, Esperienze sulla distribuzione del potenziale lungo una scintilla. Lincei Rend. **17**, 356—361, 1908.
W. Lebedinski, Über die Wirkung von Strahlen auf den elektrischen Funken. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 67—69, 1908.
C. E. Guye et **A. Bron,** Différence de potentiel et stabilité de l'arc alternatif entre métaux. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 453—473, 1908.

4. Elektrische Strahlen.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente. Phys. Zeitschr. **9**, 321—333, 1908.
W. Duane, Sur les rayons secondaires des rayons α. C. R. **146**, 1088 bis 1090, 1908.
A. S. Eve, The changes in velocity in an electric field of the α, β and secondary rays from radioactive substances. Phil. Mag. **15**, 720—737, 1908.
O. Reichenheim, Anodenstrahlen. Naturw. Rundsch. **23**, 209—211, 1908.
E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Anodenstrahlen. I. Ann. d. Phys. **25**, 861—884, 1908.
W. Duane, Le parcours des rayons α. C. R. **146**, 958—960, 1908.
J. Stark, Über die Spektra des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen). Berl. Ber. 1908, 554—577.
J. Stark u. **W. Steubing,** Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen im Wasserstoff. Berl. Ber. 1908, 578—585.
H. Dember, Über lichtelektrische Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **26**, 403 bis 408, 1908.

5. Die Ionen in Metallen.

J. Clay, De galvanische weerstand van metalen en legeeringen bij lage temperaturen. 123 S. Diss. Leiden 1908.
G. Niccolai, Über den elektrischen Widerstand der Metalle zwischen sehr hohen und sehr tiefen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **9**, 367—372, 1908.
J. Königsberger u. **K. Schilling,** Über die elektrische Leitfähigkeit einiger fester Substanzen. Phys. Zeitschr. **9**, 347—352, 1908.
F. C. Brown and **J. Stebbins,** Some studies of the change of electrical resistance of selenium cells. Phys. Rev. **26**, 273—298, 1908.
W. Guertler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. (Erwiderung an Herrn E. Rudolfi.) Phys. Zeitschr. **9**, 404—405, 1908.
H. Zahn, Stand der experimentellen Forschung über galvanomagnetische und thermomagnetische Effekte. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 166—212, 1908.
P. Pallme König, Der Widerstand des Wismuts im veränderlichen Magnetfelde und für veränderlichen Meßstrom. Ann. d. Phys. **25**, 921—982, 1908.
N. Dagostino, Variazione di resistenza dei metalli nel campo magnetico. Lincei Rend. **17**, 531—539, 1908.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

J. Königsberger u. **K. Schilling,** Über die elektrische Leitfähigkeit einiger fester Substanzen. Phys. Zeitschr. **9,** 347—352, 1908.

A. A. Noyes u. **Y. Kato,** Überführungsversuche mit Salpeter- und Salzsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **62,** 420—439, 1908.

A. A. Noyes u. **Y. Kato,** Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions, abgeleitet aus Überführungsversuchen mit Salpetersäure. Journ. Amer. Chem. Soc. **30,** 318—334, 1908.

A. A. Noyes in Gemeinschaft mit **A. C. Melcher, H. C. Cooper, G. W. Eastman** u. **Y. Kato,** Die Leitfähigkeit und Ionisation von Salzen, Säuren und Basen in wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen. Journ. Amer. Chem. Soc. **30,** 335—353, 1908.

A. Bogorodski, Spezifisches elektrisches Leitvermögen von geschmolzenem KNO_3 und $NaNO_3$. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40,** 192—203, 1908.

B. Holmberg, Zur Kenntnis der amphoteren Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **62,** 731—742, 1908.

K. Drucker u. **B. Kršnjavi,** Die Überführungszahl der verdünnten Salzsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **62,** 731—742, 1908.

E. Doumer, De la vitesse de transport des ions H, Cl et OH dans l'électrolyse des dissolutions d'acide chlorhydrique. C. R. **146,** 894—896, 1908.

R. A. Lehfeldt, The electrochemical equivalents of oxygen and hydrogen. Phil. Mag. **15,** 614—627, 1908.

H. G. Denham, The existence in aqueous solutions of a univalent cadmium ion, a subvalent thallium ion and a bivalent bismuth ion. Journ. chem. soc. **93,** 833—837, 1908.

F. Richarz, Über die Erhitzung von Elektrolyten an kleinen Elektroden bis zur Siedetemperatur. (Zur Berichtigung von Herrn Paul Ludewig.) Ann. d. Phys. **25,** 1022—1024, 1908.

P. Langevin, Sur la recombinaison des ions dans les diélectriques. C. R. **146,** 1011—1013, 1908.

F. Kopfermann, Über die Elektrolyse des Glases. 70 S. Diss. Münster 1908.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

L. Bloch, Sur les différences de potentiel de contact entre métaux et liquides. C. R. **146,** 1017—1018, 1908.

T. Mather and **G. W. Shearer,** Comparison of the board of trade ampere-standard balance with the Ayrton-Iones current-weigher; with an appendix on the electromotive forces of standard cells. Proc. Roy. Soc. **80,** 383—389, 1908.

E. Biron, Untersuchung von Konzentrationsketten. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40,** 79—92, 1908.

K. Arndt u. **K. Willner,** Die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Calciumchlorid. Zeitschr. f. Elektrochem. **14,** 216—218, 1908.

T. Martini, Courants produits par le couple Pt-mousse de Pt-immergé

dans une dissolution saline ou acidulée, contribution à la théorie osmotique de la pile. Journ. de phys. **7**, 397—398, 1908.

P. Girard, Variation de la force electromotrice des chaînes liquides par polarisation de diaphragmes interposés. C. R. **146**, 927—929, 1908.

A. Mayer et **E. Salles,** Sur le transport électrique des colloïdes inorganiques. C. R. **146**, 826—829, 1908.

A. Eucken, Über den Verlauf der galvanischen Polarisation durch Kondensatorentladung; Anwendung auf die Nervenreizung. Berl. Ber. 1908, 524—537.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

M. Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme. Ann. d. Phys. **26**, 1—34, 1908.

H. Minkowski, Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Gött. Nachr. 1908, 53—111.

H. Witte, Weitere Untersuchungen über die Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen unter Annahme eines kontinuierlichen Weltäthers. Ann. d. Phys. **26**, 225—311, 1908.

E. T. Trouton and **A. O. Rankine,** On the electrical resistance of moving matter. Proc. Roy. Soc. **80**, 420—435, 1908.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Tangl, Über die Dielektrizitätskonstante einiger Gase bei hohem Druck. Ann. d. Phys. **26**, 59—78, 1908.

F. Beaulard, Sur la dispersion électrique de l'eau. C. R. **146**, 960—962, 1908.

P. Weiß, Molekulares Feld und Ferromagnetismus. Phys. Zeitschr. **9**, 358 bis 367, 1908.

P. Weiß, Molekulares Feld und Ferromagnetismus. (Bericht.) Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 212—218, 1908.

P. Asteroth, Der Einfluß der thermischen und mechanischen Vorgeschichte auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere Hysterese Heuslerscher Legierungen. Naturw. Rundsch. **23**, 249—250, 1908.

E. Gumlich, Über die magnetischen Eigenschaften einer von Herrn Dr. Kreusler hergestellten Probe reinen Eisens. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 371—376, 1908.

V. Planer, Experimentelle Untersuchung der alternativen und rotierenden Hysteresis bei Eisen, Stahl, Nickel und elektrolytischem Eisen. Mitt. Phys. Ges. Zürich Nr. 13, 5—32, 1908.

G. Urbain, Sur le spectre d'étincelle ultraviolet du dysprosium et sur les propriétés magnétiques remarquables de cet élément. C. R. **146**, 922 bis 925, 1908.

U. Cisotti, Sull'isteresi magnetica. Lincei Rend. **17**, 413—420, 509—513, 1908.

J. G. Gray and **A. D. Ross,** On a sensitive state induced in magnetic materials by thermal treatment. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **28,** 239 bis 248, 1908.

L. Schames, Über Wechselstrompermeabilität. Phys. Zeitschr. **9,** 317—318, 1908.

P. Pallme König, Der Widerstand des Wismuts im veränderlichen Magnetfelde und für veränderlichen Meßstrom. Ann. d. Phys. **25,** 921—982, 1908.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

M. Planck, Zur Dynamik bewegter Systeme. Ann. d. Phys. **26,** 1—34, 1908.

M. Planck, Zur Theorie der Dispersion. Phys. Zeitschr. **9,** 354, 1908.

F. Pockels, Bemerkungen zur Theorie der durch äußere Einwirkung erzeugten Doppelbrechung. Phys. Zeitschr. **9,** 314—317, 1908.

L. Mandelstam, Zur Theorie der Dispersion. Phys. Zeitschr. **9,** 308—311, 1908.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous. Journ. de phys. **7,** 362—387, 1908.

J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. (Nachtrag, Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn H. Kauffmann.) Phys. Zeitschr. **9,** 356—358, 1908.

B. Seegert, Über die Dispersion ultraroter und ultravioletter Strahlen in einigen Flüssigkeiten. Diss. Berlin 1908.

F. Paschen, Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot. Ann. d. Phys. **26,** 120—138, 1908.

A. Doroschewski u. **S. Dworshantschik,** Brechungskoeffizient der Gemische aus Wasser und Spiritus. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40,** 101—125, 1908.

L. W. Andrews, Die Brechungsindizes von Alkohol-Wassergemischen. Journ. Amer. chem. soc. **30,** 353—360, 1908.

C. Försterling, Die optischen Konstanten von Eisenglanz. Neues Jahrb. f. Min. **25.** Beil.-Bd., 344—365, 1908.

G. Wulff, Über die optischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen. Bull. soc. min. **80,** 282—289, 1907.

G. Wyrouboff, Einige Worte über die Bemerkungen von Herrn Wulff. Bull. soc. min. **80,** 289—290, 1907.

W. Steubing, Über die optischen Eigenschaften kolloidaler Goldlösungen. Ann. d. Phys. **26,** 329—371, 1908.

W. N. Hartley, The absorption spectrum of camphor. Journ. Chem. Soc. **93,** 961—968, 1908.

G. J. Elias, Über anomale magnetische Rotationspolarisation der seltenen Erden. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn R. W. Wood. Phys. Zeitschr. **9,** 355, 1908.

H. E. J. G. Du Bois and **G. J. Elias,** The influence of temperature and magnetisation on selective absorption spectra. Proc. Amsterdam **10,** 734—740, 839—850, 1908.

W. Schmidt, Absorption der Sonnenstrahlung in Wasser. Wien. Ber. **116,** 237—253, 1908.

D. Hardin et **S. Sikorsky,** Sur la relation entre le pouvoir rotatoire et la constitution chimique des corps actifs. Journ. chim. phys. **6,** 179—211, 1908.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark, Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra. (Nachtrag, Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn H. Kauffmann.) Phys. Zeitschr. **9,** 356—358, 1908.

A. Hantzsch, Fluoreszenz, Lumineszenz und chemische Konstitution. Chem. Ber. **41,** 1214—1216, 1908.

C. A. Pierce, Studies in thermoluminescence. Variations in the decay of phosphorescence in sidot blende by heating. Phys. Rev. **26,** 312—330, 1908.

A. Karl, Sur la triboluminescence des substances minérales. C. R. **146,** 1104—1106, 1908.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

L. Puccianti, Degli spettri di righe. N. Cim. **15,** 95—130, 1908.

Ch. Fabry et **A. Buisson,** Sur la présence des raies d'étincelle dans le spectre de l'arc. C. R. **146,** 748—751, 1908.

N. R. Campbell, The theory of dispersion and spectrum series. Nat. **77,** 607—608, 1908.

G. A. Schott, Dispersion and spectrum series. Nat. **78,** 55, 1908.

E. Riecke, Über eine räumliche Darstellung der Serienschwingungen und über die neue, von Bergmann entdeckte Serie des Kaliums. Phys. Zeitschr. **9,** 241—243, 1908.

W. Ritz, Über die Spektren der Alkalien. Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn C. Runge. Phys. Zeitschr. **9,** 244—245, 1908.

J. Stark, Über die Spektra des Sauerstoffs. (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen.) Berl. Ber. 1908, 554—577.

J. Stark u. **W. Steubing,** Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Berl. Ber. 1908, 578—585.

W. J. Humphreys, The luminous particle a strong magnet and the consequent pressure-shift of spectral lines. Astrophys. Journ. **27,** 194—199, 1908.

W. J. Humphreys, Note on the difference between anode and cathode arc-spectra. Astrophys. Journ. **27,** 200—203, 1908.

W. G. Duffield, The spectrum near the poles of an iron arc. Astrophys. Journ. **27,** 260—271, 1908.

G. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur le spectre du fer observé dans la flamme du chalumeau oxhydrique. C. R. **146,** 962—965, 1908.

G. A. Hemsalech et **C. de Wattville,** Sur les spectres de flamme du fer. C. R. **146,** 859—862, 1908.

A. Battelli e **L. Magri,** Sullo spettro della scintilla elettrica. Lincei Rend. **17,** 391—396, 1908.

A. Battelli e **L. Magri,** Comportamento dei vapori metallici nella scintilla elettrica. N. Cim. **15**, 188—192, 1908.

E. Rogowski, Über Änderung des Wasserstoffspektrums bei andauernder Einwirkung starker Entladungen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 37 bis 41, 1908.

B. Galitzin u. **J. Wilip,** Spektroskopische Untersuchungen. Zweite Mitteilung. Das Emissionsspektrum des Bromdampfes unter verschiedenen Bedingungen. Mém. de Pétersbourg **19**, Nr. 9, 38 S., 1908.

J. Barnes, On the spectrum of calcium. Astrophys. Journ. **27**, 152—157, 1908.

A. Bergmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 113—130, 145—169, 1908.

R. W. Wood, The resonance spectra of sodium vapor. Phil. Mag. **15**, 581 bis 601, 1908.

G. Urbain, Sur le spectre d'étincelle ultraviolet du dysprosium et sur les propriétés magnétiques remarquables de cet élément. C. R. **146**, 922 bis 925, 1908.

H. Stansfield, Echelon spectroscopes and the green mercury line. Nat. **78**, 8, 1908.

H. Nagaoka, Satellites of yellow and green lines of mercury. Nat. **77**, 581 bis 582, 1908.

W. Voigt, Zur Erklärung der Dissymmetrien Zeemanscher Tripletts. Phys. Zeitschr. **9**, 353—354, 1908.

P. Zeeman, Change of wave-length of the middle line of triplets. (Second part.) Proc. Amsterdam **10**, 862—865, 1908.

P. Zeeman, Neue Beobachtungen über asymetrische Tripletts. Phys. Zeitschr. **9**, 340—344, 1908.

O. v. Baeyer, Über den Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 357—365, 1908.

O. M. Corbino, Das Zeeman-Phänomen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Phys. Zeitschr. **9**, 344—347, 1908.

O. M. Corbino, Il fenomeno Zeeman e il secondo principio della termodinamica. Lincei Rend. **17**, 593—597, 1908.

W. Miller, Zeeman-Effekt von Magnesium, Calcium, Strontium, Cadmium, Mangan und Chrom. 42 S. Diss. Göttingen 1908.

J. Becquerel, Sur un phénomène attribuable à des électrons positifs dans le spectre d'étincelle de l'yttrium. C. R. **146**, 683—685, 1908.

A. Dufour, Sur les changements magnetiques du spectre du fluorure de silicium observés parallèlement au champ. C. R. **146**, 810—811, 1908.

L. Natanson, On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing gaseous medium parallel to the lines of an extraneous magnetic field. Krak. Anz. 1908, 129—139.

H. Erfle, Anzahl der quasi-elastisch gebundenen Elektronen im Heliumatom. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 331—338, 1908.

W. Burton, The refractive index and dispersion of light in argon and helium. Proc. Roy. Soc. **80**, 390—405, 1908.

C. Cuthbertson and **E. P. Metcalfe,** On the dispersion of gaseous mer-

cury, sulphur, phosphorus and helium. Proc. Roy. Soc. **80**, 411—419, 1908.

C. Cuthbertson and **E. P. Metcalfe,** On the refractive indices of gaseous nitric oxide, sulphur dioxide and sulphur trioxide. Proc. Roy. Soc. **80**, 406—410, 1908.

Th. Lyman, The absorption of some gases for light of very short wavelength. Astrophys. Journ. **27**, 87—105, 1908.

13. Röntgenstrahlen.

W. H. Bragg, The nature of γ- and x-rays. Nat. **77**, 560, 1908.

W. H. Bragg and **J. P. V. Madsen,** An experimental investigation of the nature of the γ rays. Phil. Mag. **15**, 663—675, 1908.

Ch. G. Barkla, The nature of x-rays. Nat. **78**, 7, 1908.

H. A. Bumstead, On the heating effects produced by Röntgen rays in lead and zinc. Sill. Journ. **25**, 299—304, 1908.

E. Marx, Nachtrag zu meiner Arbeit: Theorie der Vorgänge im Nullapparat zur Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 391—392, 1908.

K. D. Kleeman, On the different kinds of γ-rays of radium and the secondary γ-rays which they produce. Phil. Mag. **15**, 638—663, 1908.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

J. Stark, Die Valenzlehre auf atomistisch elektrischer Basis. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 124—153, 1908.

H. Kauffmann, Elektronentheorie und Valenzlehre. Phys. Zeitschr. **9**, 311 bis 314, 1908.

G. Woodiwiss, Some of the non-metallic elements in connection with valency and specific gravity. Chem. News **97**, 265, 1908.

Hinrichs, Sur la commensurabilité des poids atomiques. C. R. **146**, 971 bis 973, 1908.

W. D. Verschoyle, The periodic law. Chem. News **97**, 226—228, 1908.

W. Ramsay, The electron as an element. Journ. chem. soc. **93**, 774—788, 1908.

J. Bosler, Sur le nombre des corpuscules dans l'atome. C. R. **146**, 686 bis 687, 1908.

H. Erfle, Anzahl der quasi-elastisch gebundenen Elektronen im Heliumatom. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 331—338, 1908.

E. Grüneisen, Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle. Ann. d. Phys. **26**, 393 bis 402, 1908.

W. Bettel, „Tellurium". Is it a mixture of two elements? Chem. News **97**, 169—170, 1908.

H. B. Baker, The atomic weight of tellurium. Chem. News **97**, 209—210, 1908.

T. E. Thorpe, On the atomic weight of radium. Proc. Roy. Soc. **80**, 298 bis 309, 1908.

A. Gutbier, Über das Atomgewicht des Wismuts. II. Mitteilung: A. Gutbier u. L. Birkenbach. Die Synthese des Wismutoxyds. Journ. f. prakt. Chem. **77**, 457—471, 1908.

W. A. Noyes and **H. C. P. Weber,** Atomic weight of chlorine. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 13—29, 1908.

G. Jantsch, Determination of the atomic weight of europium. Chem. News **97**, 173, 1908.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. Thiel, Über die elektrolytische Bestimmung des Nickels in Nitratlösung und seine Trennung vom Kupfer. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 454 bis 492, 1908.

O. Scheen, Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 257—263, 1908.

E. Cohen, Zur elektroanalytischen Bestimmung des Antimons. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 301, 1908.

A. Brochet, Recherches sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Bull. soc. chim. **3**, 532—543, 1908.

F. Foerster, Die Vorgänge im Eisennickel-Superoxydsammler. II. Das Verhalten des Elektrolyten. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 285—292, 1908.

J. Zedner, Zur Kenntnis des chemischen und physikalischen Verhaltens der Nickeloxydelektrode im Jungner-Edison-Akkumulator. 43 S. Göttingen 1908.

G. Schulze, Über die elektrische Ventilwirkung der Metalle Zink, Cadmium und Kupfer. Ann. d. Phys. **26**, 372—392, 1908.

R. Ruer, Über die Passivität des Platins. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 309—314, 1908.

C. Fredenhagen, Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Passivitätstheorien und neue Beobachtungen über die Passivität von Eisen, Nickel und Chrom. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 1—47, 1908.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

G. Brion, Ist die Aktivierung des atmosphärischen Stickstoffs in elektrischen Gasentladungen als ein rein thermischer Vorgang aufzufassen? Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 245—251, 1908.

H. Faßbender, Einfluß der stillen Entladung auf explosive Gasgemische. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 743—759, 1908.

E. Briner et **E. Mettler,** Recherches sur la formation du gaz ammoniac

à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques. Journ. chim. phys. **6**, 137—178, 1908.

V. Kohlschütter u. **Th. Goldschmidt,** Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (3. Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 221—235, 1908.

Ch. E. S. Phillips, Coloration of glass and quartz by radium. Nat. **77**, 535, 1908.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. I. Journ. phys. chem. **12**, 209—278, 1908.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. II. Journ. phys. chem. **12**, 318—376, 1908.

M. Trautz, Beiträge zur Photochemie. I. Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 169—193, 1908.

A. Byk, Zur thermodynamischen und elektrochemischen Berechnung photochemischer Reaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **62**, 454—492, 1908.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XII. Chem. Ber. **41**, 1071—1080, 1908.

A. G. de Moncetz, Sur une action photographique de la lumière infrarouge. C. R. **146**, 1022—1024, 1908.

R. W. Wood, Eine Bemerkung über die photographische Aufnahme sehr schwacher Spektren und Nebel. Phys. Zeitschr. **9**, 355—356, 1908.

J. Stebbins, The color-sensibility of selenium cells. Astrophys. Journ. **27**, 183—187, 1908.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

G. C. Schmidt, Das Gesetz der Umwandlungsstufen und die Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 115—119, 1908.

Ph. A. Guye, Cinétique chimique des transformations des corps radioactifs. Journ. chim. phys. **6**, 294—306, 1908.

W. Marckwald, Die Radioaktivität. Chem. Ber. **41**, 1524—1561, 1908.

W. Ramsay, Sur la dégradation des éléments. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 329—338, 1908.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

W. Duane, Le parcours des rayons α. C. R. **146**, 958—960, 1908.

H. Greinacher, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Phys. Zeitschr. **9**, 385—392, 1908.

W. Duane, Sur les rayons secondaires des rayons α. C. R. **146**, 1088 bis 1090, 1908.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente. Phys. Zeitschr. **9**, 321—333, 1908.

W. Duane, Über die Ausstrahlung von Elektrizität durch die induzierte Aktivität des Radiums. Le Radium **5**, 65—71, 1908.

S. Russ, On the electrical charge of the active deposit of actinium. Phil. Mag. **15**, 737—745, 1908.

R. D. Kleeman, On the different kinds of γ-rays of radium and the secondary γ-rays which they produce. Phil. Mag. **15**, 638—663, 1908.

M. Levin u. **R. Ruer,** Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte. Phys. Zeitschr. **9**, 248—250, 1908.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

B. B. Boltwood, On the radioactivity of uranium minerals. Sill. Journ. **25**, 269—298, 1908.

H. N. Mc Coy und **W. H. Ross,** Die spezifische Radioaktivität des Urans. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1698—1709, 1907.

B. B. Boltwood, On Ionium, a new radioactive element. Sill. Journ. **25**, 365—381, 1908.

B. B. Boltwood, On the life of radium. Sill. Journ. **25**, 493—506, 1908.

B. B. Boltwood, The origin and life of radium. Phys. Rev. **26**, 413—414, 1908.

P. B. Perkins, A determination of the molecular weight of radium emanation by the comparison of its rate of diffusion with that of mercury vapor. Sill. Journ. **25**, 461—473, 1908.

T. E. Thorpe, On the atomic weight of radium. Proc. Roy. Soc. **8**, 298 bis 309, 1908.

E. Rutherford, Der Ursprung des Radiums. (Bericht.) Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 153—166, 1908.

W. Makower und **S. Ruß,** Über den Zerfall von Radium *B* und *C* bei hoher Temperatur. Phys. Zeitschr. **9**, 250—251, 1908.

S. Russ, The distribution in electric fields of the active deposits of radium, thorium and actinium. Phil. Mag. **15**, 601—614, 1908.

F. Giesel, Einiges über Poloniumgewinnung und sein Verhalten. Chem. Ber. **41**, 1059—1062, 1908.

W. Marckwald, Bemerkungen zu Herrn F. Giesels Abhandlung über das Polonium. Chem. Ber. **41**, 1378—1379, 1908.

J. Danne, Über die von den Herren Sarasin und Tommasina erhaltenen

Kurven der induzierten Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **9**, 306—307, 1908.

O. Hahn, Zur Nomenklatur der Thoriumzerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **9**, 245, 1908.

O. Hahn, Ein kurzlebiges Zwischenprodukt zwischen Mesothor und Radiothor. Phys. Zeitschr. **9**, 246—248, 1908.

O. Hahn, Über das Mesothorium. Phys. Zeitschr. **9**, 392—404, 1908.

H. N. Mc Coy u. **W. H. Ross,** Die spezifische Radioaktivität des Thoriums und die Veränderung, welche die Aktivität des Thoriums infolge chemischer Behandlung und im Laufe der Zeit erfährt. Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1709—1718, 1907.

Ch. E. S. Phillips, A emanation from sodium. Nat. **78**, 79, 1908.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

M. Levin u. **R. Ruer,** Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte. Phys. Zeitschr. **9**, 248—250, 1908.

E. Regener, Beobachtung szintillierender Fluoreszenz, hervorgerufen durch β-Strahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 351—353, 1908.

Ch. E. S. Phillips, Coloration of glass and quartz by radium. Nat. **77**, 535, 1908.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Levin u. **R. Ruer,** Über die Einwirkung von Kaliumsalzen auf die photographische Platte. Phys. Zeitschr. **9**, 248—250, 1908.

J. C. Mc Lennan, On the radioactivity of potassium and other alkali metals. Nat. **78**, 29—30, 1908.

Ch. E. S. Phillips, A emanation from sodium. Nat. **78**, 79, 1908.

J. C. Mc Lennan, The radioactivity of ordinary materials: The penetrating radiation from the earth. Nat. **77**, 607, 1908.

J. Elster u. **H. Geitel,** Über das Vorkommen von Radium *D*, *E*, *F* im gewöhnlichen Blei. Phys. Zeitschr. **9**, 289—294, 1908.

G. Martinelli, Se la presenza del pulviscolo nell'aria ambiente sia condizione necessaria nel fenomeno di radioattività indotta per efflúvio elettrico. N. Cim. **15**, 182—187, 1908.

A. Gockel, Über den Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation. Phys. Zeitschr. **9**, 304—306, 1908.

H. M. Dadourian, On the constituents of atmospheric radioactivity. Sill. Journ. **25**, 335—342, 1908.

H. M. Dadourian, Über die Bestandteile der atmosphärischen Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **9**, 333—337, 1908.

G. Costanzo u. **C. Negro,** Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 120—124, 1908.

G. A. Blanc, Über das Mengenverhältnis der zu Rom in der Atmosphäre seitens der festen Umwandlungsprodukte des Radiums einerseits und des Thoriums andrerseits erzeugten Ionen und über die daselbst im Erdreich enthaltene Menge Thorium. Phys. Zeitschr. **9**, 294—304, 1908.

J. M. del Castillo, La radioactivité des eaux du Lerez. Arch. sc. phys. et nat. 25, 339—349, 1908.

Hurmuzescu, La radioactivité des pétroles de Roumanie. Ann. scient. de l'univ. de Jassy **5**, 1—31, 1908.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

5. Band. Jahr 1908. Heft 4.

Henri Becquerel.

Am 25. August starb im Alter von kaum 55 Jahren Henri Becquerel; in ihm verlor Frankreich einen seiner bekanntesten Gelehrten, die physikalische Wissenschaft einen Forscher, der ihr ein neues Gebiet erschloß.

Henri Becquerels Großvater, Antoine César, war Physiker, ebenso sein Vater, Alexandre Edmond; beide haben ihren Namen weit über die Grenzen ihres Vaterlandes hinaus bekannt gemacht, der erste hauptsächlich durch seine elektrischen Untersuchungen, der zweite durch seine Arbeiten über die durch äußere Einstrahlung erregte Phosphoreszenz. Ihr Nachkomme Henri hat das Wort Goethes befolgt: Was Du ererbt von Deinen Vätern hast, erwirb es, um es zu besitzen. Nachdem er, ebenfalls Professor der Physik, in einer Reihe bemerkenswerter Arbeiten zur Entwicklung der physikalischen Forschung beigetragen hatte, gelang es ihm, eine spontane, von äußerer Einstrahlung unabhängige Phosphoreszenz gewisser Körper zu entdecken und damit hat er den Namen Becquerel unsterblich gemacht.

Henri Becquerel hat die von ihm verwendeten Methoden öfters in origineller Weise verbessert, und wenn sein theoretisches Räsonnement auch nicht elegant und besonders fruchtbar war, so hat er seine Arbeiten doch immer unter allgemeine theoretische Gesichtspunkte gestellt; daß er der Phantasie in seinen Untersuchungen wenig Spielraum gewährte, mag der Entdeckung und Analyse der anfänglich so mysteriösen Erscheinung der Radioaktivität gerade förderlich gewesen sein. So bedeutend seine Arbeiten über Probleme auf verschiedenen Gebieten vor und nach jener großen Entdeckung sind, so erheben sie sich immerhin nicht über die Verdienste anderer Autoren um die Erforschung der gleichen Probleme. Was Becquerel unsterblich macht und woran hier eingehender erinnert werden möge, ist die Geschichte der Entdeckung der Radioaktivität.

Die Entdeckung Röntgens unsichtbarer, sehr durchdringungsfähiger Strahlen war in rein sachlicher Hinsicht wichtig und folgenreich.

Von fast gleicher Bedeutung ist indes ihre suggestive Wirkung auf die zeitgenössischen Naturforscher gewesen. So gab sie auch die Anregung zu gewissen Ideen und Beobachtungen, deren schließliches Resultat die Entdeckung der Radioaktivität war. Henry[1]) und Niewenglowski[2]) legten sich die Fragen vor, ob nicht auch phosphoreszierende Körper, wie Zink- oder Calciumsulfid, infolge äußerer Einstrahlung, ähnlich wie eine Röntgenröhre, Strahlen aussenden, welche Körper, die für gewöhnliches Licht undurchlässig sind, zu durchdringen vermögen. Sie glaubten, auf photographischem Wege eine positive Antwort auf diese Frage erhalten zu haben; freilich hat sich später herausgestellt, daß dies ein Irrtum war, da sich jene Beobachtungen an Zink- und Calciumsulfid später nicht mehr mit einem positiven Erfolg wiederholen ließen. Es ist interessant, daß H. Becquerel von der Richtigkeit der Beobachtung von Henry und Niewenglowski ausging und sie zunächst lediglich zu bestätigen schien. Er untersuchte nämlich, ob die von gewissen phosphoreszierenden Körpern ausgehenden Strahlen durch eine undurchsichtige Hülle hindurch eine photographische Platte zu schwärzen vermögen. Am 24. Februar 1896 teilte er der Pariser Akademie seine Resultate[3]) in folgenden Sätzen mit:

„Diese Erscheinung zeigt sich bei verschiedenen phosphoreszierenden Körpern und besonders bei den Uransalzen, deren Phosphoreszenz von sehr geringer Dauer ist.

Mit dem Uran-Kaliumsulfat, von dem ich Kristalle besitze, welche eine dünne durchsichtige Schicht bilden, konnte ich folgendes Experiment machen:

Man wickelt eine Bromsilber-Gelatineplatte von Lumière in zwei Blätter von sehr dickem schwarzem Papier in der Weise, daß die Platte durch eine Exposition an der Sonne während eines Tages nicht geschwärzt wird.

Man bringt auf die Außenseite des Papiers eine Schicht der phosphoreszierenden Substanz und exponiert das Ganze während mehrerer Stunden der Sonne. Wenn man darauf die photographische Platte entwickelt, erkennt man, daß der Umriß der phosphoreszierenden Substanz dunkel auf der Platte erscheint. Wenn man zwischen die phosphoreszierende Substanz und das Papier ein Geldstück oder einen Metallschirm legt, in den eine Figur geschnitten ist, erscheint das Bild dieser Gegenstände auf der Platte.

1) C. R. **122**, 312, 1896.
2) C. R. **122**, 386, 1896.
3) C. R. **122**, 420, 1896.

Man muß also aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß die erwähnte phosphoreszierende Substanz Strahlen aussendet, welche das für Licht undurchlässige Papier durchdringen und die Silbersalze reduzieren."

Obzwar wir nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse sagen können, daß Becquerel in den vorstehenden Beobachtungen die Radioaktivität des Urans bereits aufgefunden hatte, so ist doch klar, daß er damals die Tragweite seiner Resultate und das spezifisch Neue in ihnen noch nicht erkannt hatte. Er hielt damals die Strahlung, welche durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte wirkte, für eine Reproduktion der zuvor bei der Bestrahlung absorbierten Lichtenergie. Unter diesem Gesichtspunkte setzte er auch zunächst seine Untersuchungen fort. Bald machte er aber zufällig die Beobachtung, daß die Intensität der durchdringenden Strahlung unabhängig ist von der vorausgehenden Belichtung. Und hierin besteht sein großes Verdienst und damit wurde er in subjektiver Hinsicht zum Entdecker der Radioaktivität, daß er die Bedeutung dieser zufälligen Beobachtung erkannte, den Gedanken der Spontaneität der Strahlung der Uransalze faßte und in planmäßigen, ausdauernden Untersuchungen experimentell begründete. Bereits am 2. März 1896 machte er nämlich der Akademie eine Mitteilung[1]) über die Fortsetzung seiner Versuche; in ihr ist folgender Passus vor allem wichtig:

„Ich werde besonders folgender Beobachtung nachgehen, welche mir äußerst wichtig und ganz von dem Charakter der Erscheinungen abzuweichen scheint, deren Beobachtung man erwarten könnte: Bringt man dieselben Lamellen von Kristallen auf photographische Platten unter denselben Bedingungen und unter Anwendung der gleichen Schirme, und hält sie geschützt vor einfallendem Licht, so bringen sie immer noch dieselben photographischen Eindrücke hervor. Ich bin auf folgende Weise dazu gekommen, diese Beobachtung zu machen. Von den oben besprochenen Versuchen waren einige am Mittwoch, den 26., und am Donnerstag, den 27. Februar, vorbereitet worden, und da an diesen Tagen die Sonne nur hin und wieder sich zeigte, habe ich die vollständig vorbereiteten Versuche zurückgehalten und die Behälter in das Dunkel einer Schublade zurückgelegt, indem ich die Uransalzlamellen an ihrem Platze ließ. Da sich die Sonne auch an dem folgenden Tage nicht zeigte, so habe ich die photographischen Platten am 1. März entwickelt, indem ich erwartete, sehr schwache Bilder zu

1) C. R. **122**, 501, 1896.

finden. Sie erschienen im Gegenteil in einer großen Intensität. Ich dachte sofort, daß die Wirkung im Dunkeln sich fortsetzen müßte und stellte folgenden Versuch an.“

Becquerel berichtet dann, wie er im Dunkeln die Exposition ohne vorhergehende Belichtung einleitete und trotzdem gleich intensive photographische Eindrücke erhielt, wie nach vorhergehender Belichtung.

Die Frage, ob die durchdringende Strahlung der Uransalze durch eine Energiezufuhr von außen bedingt oder ob sie spontan von ihnen emittiert werde, beschäftigt ihn nun ununterbrochen. Rasch läßt er weitere Untersuchungen folgen. Der 9. und 30. März bringen der Akademie neue Mitteilungen[1]). Zwar berichtet er in ihnen an erster Stelle über Eigenschaften, vor allem über die ionisierende Wirkung der Strahlen der Uransalze; beide Mitteilungen bringen aber auch Versuche zur Beantwortung jener Hauptfrage. So findet er, daß, nachdem ein Präparat 160 Stunden im Dunkeln gelegen hatte, seine photographische Wirkung noch ebenso stark wie im Anfang war; ferner stellt er fest, daß die Intensität der durchdringenden Strahlung der Uransalze in keinem Zusammenhange mit ihrem Vermögen oder Unvermögen zu fluoreszieren oder zu phosphoreszieren steht.

Alle diese Beobachtungen brachten ihn, wie er in einer Mitteilung[2]) vom 18. Mai an die Akademie erklärt, auf den Gedanken, „daß die Wirkung herrühren müsse von der Gegenwart des Elementes Uran in jenen Salzen und daß das Metall noch intensivere Wirkungen als seine Verbindungen liefern müsse.“ Ein Versuch mit pulverförmigem Metall und weitere Versuche mit kristallisiertem Uranmetall bestätigten glänzend diese Erwartung. Und mit diesem Resultat war die Erforschung der Radioaktivität auf den Punkt angelangt, wo die Untersuchungen des Ehepaares Curie einsetzten, unter dem Gesichtspunkte, daß die Radioaktivität eine Eigenschaft des Atoms sei.

Die rasche Entwicklung der Forschung über die Radioaktivität ist der Arbeit einer großen Anzahl hervorragender Autoren zu danken. An drei Namen knüpft sich das Verdienst, die Wege in das neue Land aufgefunden und gebahnt zu haben: Becquerel, Curie und Rutherford. Das Ehepaar Curie hat die radioaktiven Elemente entdeckt, Rutherford unter Mitarbeit von Soddy die radioaktive Umwandlung; und zur Voraussetzung haben ihre Arbeiten die Entdeckung der spontanen Strahlung radioaktiver Körper durch Henri Becquerel.

J. Stark.

1) C. R. **122**, 559, 762, 1896.

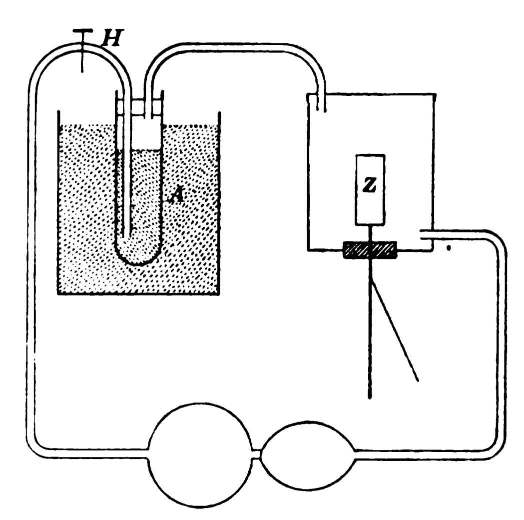
2) C. R. **122**, 1086, 1896.

Originalabhandlungen.

Über einige durch Regenwasser hervorgerufene Ionisationserscheinungen.

Von **G. Costanzo** und **C. Negro.**

Im Verfolg unserer Untersuchungen über die durch atmosphärische Niederschläge hervorgerufene Ionisation[1]) beschlossen wir, frisch gefallenes Regenwasser in derselben Weise zu behandeln, wie wir es im vergangenen Winter mit Schnee gemacht hatten. Mittels eines Gummigebläses erzeugten wir einen kontinuierlichen Luftstrom, der durch eine bestimmte Menge (125 Gramm) frisch gefallenen Regenwassers in einem Probiergläschen *A* hindurchging. Die Stärke dieses Luftstroms ließ



sich durch den Hahn *H* regulieren, so daß die Luft regelmäßig und gleichförmig durch das Wasser hindurchsprudelte. Nachdem die Luft das Wasser durchströmt hatte, gelangte sie in eine luftdicht verschlossene und geerdete Metalldose. Aus dieser wurde sie dann durch eine Pumpe abgesaugt, um ihren Kreislauf zu wiederholen. In der

1) Atti Acc. Lincei **59, 60, 61**; Phys. Zeitschr. **7**, 360, 921, 1906; dieses Jahrb. **5**, 120, 1908.

Dose befand sich der Zerstreuungskörper Z eines Elektroskops mit Aluminiumblättchen und Bernsteinisolierung. Bei den Messungen ließen wir die Pumpe 5 Minuten lang arbeiten und lasen die entstehenden Ladungsverluste des Elektroskops in der Weise ab, daß wir das Fallen des Aluminiumblättchens durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer beobachteten.

Die Regenfälle im Frühling dieses Jahres waren zwar nicht sehr reichlich, aber doch reichlich genug, um uns die Ausführung von Messungen in einer Anzahl von Fällen zu gestatten, die weniger beschränkt war, als es leider bei unseren Untersuchungen an Schnee der Fall sein mußte.[1])

Die Beobachtungen fanden an folgenden Tagen statt: am 10. und 29. März, 7., 13., 14. und 21. April. Der Verlauf der Niederschläge zeigte an den genannten Tagen keinerlei außergewöhnliche Erscheinungen, mit Ausnahme der Fälle vom 10. März und 21. April. Wir hatten düstere Regentage, wie sie hier im Frühjahr gewöhnlich sind.

Die Ladung des Elektroskops betrug immer zwischen 305 und 368 Volt; die Ablesungen mit dem Mikroskop gestatteten, den Verlust bis auf 0,1 Volt zu schätzen. Bei dem geringen Spielraum der Anfangsladung erschien es nicht erforderlich, diese, wie bei Zerstreuungsmessungen üblich, auf einen konstanten Wert umzurechnen.

Wir teilen nun zunächst die Mittelwerte aus den nach dem geschilderten Verfahren angestellten Beobachtungsreihen mit. Aus ihnen geht hervor, daß für einen Tag, nämlich für den 29. März, mehr als

Tabelle I.

Tag der Beobachtung	Positive Zerstreuung in je 5 Minuten in Volt	Negative Zerstreuung in je 5 Minuten in Volt
10. März	3,8	0,4
29. März	0,7 3,8 2,1	0,9 2,3 2,8
7. April	2,6	0,6
13. April	0,3	1,2
14. April	1,3	1,6
21. April	2,9	0,9
	Mittel: 2,31	Mittel: 1,31

1) Vergl. die angeführte Arbeit: Atti Acc. Lincei **61** (6); dieses Jahrb. **5**, 120, 1908.

ein Wert gilt. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß wir an eben diesem Tage Bestimmungen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt haben, wie weiter unten mitgeteilt werden wird.

Wir sehen uns, wie der Augenschein lehrt, einer Reihe von Werten gegenüber, die alles andere als Gleichmäßigkeit zeigen. Das war aber auch vorauszusehen; ist doch der große Einfluß der begleitenden meteorologischen Umstände auf die Ionisationserscheinungen bekannt!

Von besonderer Bedeutung scheinen die Beobachtungen vom 10. März; an diesem Tage hatten wir nämlich die geringste Zerstreuung bei negativer Ladung und die größte bei positiver. Dieser Tag trug hervorragend stürmischen Charakter: der Wind war heftig und wehte beständig aus W bis SW, wie die nächste Tabelle (Tabelle II) zeigt. Gegen 9^h vormittags hatten wir nur wenige Tropfen Regen: um Mittag dagegen fiel heftiger und reichlicher Regen, wenn er auch nur wenige Minuten anhielt; von $1^h 45'$ bis 2^h nachmittags endlich hatten wir Regen, Hagel, Schneegestöber, Blitz und Donner.

In einem großen Porzellangefäß sammelten wir das Regenwasser und das Schmelzwasser des Hagels und des Schnees; dann führten wir die Beobachtungen aus, welche die Werte 3,8 Volt für die Zerstreuung bei positiver und 0,4 Volt für die Zerstreuung bei negativer Ladung ergaben.

Das scheint zu besagen, daß die Luft beim Hindurchsprudeln durch das Regenwasser, das mit dem Schmelzwasser des Schnees und des Hagels vermischt ist, ein Minimum positiver und ein Maximum negativer Ionen mitnimmt. Diese Tatsache kann dann als Bestätigung für die wiederholt beobachtete Erscheinung dienen, daß die negativen Ionen häufiger Kondensationszentren sind als die positiven. Die zahlreichen, positiven wie negativen Ionen, die vor dem Gewitter frei in der Atmosphäre umherschwirrten, mußten, als sie mit übersättigtem Dampf in Berührung kamen, die Kondensation bestimmen, und zwar war dabei die Wirkung der negativen Ionen überwiegend. Diese Ionen blieben an den Niederschlag gebunden und wurden vielleicht durch die durchsprudelnde Luft aus dem Wasser in Freiheit gesetzt; sie bestimmten dann den gefundenen Wert für die elektrische Zerstreuung.

In dieser Auffassung werden wir durch die gleichzeitig mit dem Elster und Geitelschen Apparate gemachten Beobachtungen bestärkt. Diese zeigen nämlich, daß während des ganzen Tages in der Atmosphäre die negativen Ionen überwogen, wie die in der folgenden

Tabelle II mitgeteilten Werte für die elektrische Zerstreuung erkennen lassen.

Tabelle II.

Tageszeit	a_-	a_+	q	Barometerstand	Temperatur	Bewölkung	Wind
7h 30′ a.m.	2,51	3,15	0,79	748,3	8,5	5 Cu	SW 4
9h 40′ a.m.	3,82	4,41	0,86	747,7	11,0	8 Cu	W 3
11h 40′ a.m.	4,76	5,21	0,91	747,7	12,0	9 Cu	SW 3
1h 30′ p.m.	1,92	1,89	1,01	747,3	12,3	8 Cu	W 2
4h 00′ p.m.	2,48	5,65	0,44	747,0	10,0	4 Cu	W 1
6h 30′ p.m.	3,65	2,50	1,46	747,4	8,5	2 Cu	W 1
8h 00′ p.m.	1,09	0,83	1,31	747,5	7,0	8 Cu	W 1

Wie ersichtlich, neigt das Vorwiegen negativer Ionen bei Annäherung an die Zeit des Gewitters zum Verschwinden, und schließlich finden wir eine entgegengesetzte Unipolarität, ein Beweis dafür, daß durch die Kondensation eine verhältnismäßig größere Menge negativer Ionen absorbiert worden ist.

Die eben mitgeteilten Beobachtungen vom 10. März finden eine Bestätigung in denen vom 21. April, bei denen sich dieselben Erscheinungen, wenn auch etwas schwächer, wiederholt finden. An diesem Tage hatten wir gegen 4h 45′ p. m. Regen und Hagel, und das untersuchte Wasser stammte von dem Regen und von dem geschmolzenen Hagel her. Die Zerstreuung, welche die durchsprudelnde Luft hervorrief, ergab sich sowohl bei negativer Ladung (0,9 Volt in 5 Minuten) als auch bei positiver (2,9 Volt in 5 Minuten) ähnlich wie am 10. März.

Besondere Beachtung verdienen auch die Beobachtungen vom 29. März. Aus ihnen geht hervor, daß sowohl die positive als auch die negative Zerstreuung in manchen Fällen für Regenwasser, in anderen für destilliertes Wasser stärker war. Um diese scheinbare Anomalie zu erklären, müssen wir uns die Verhältnisse gegenwärtig halten, unter denen die Bestimmungen ausgeführt worden sind.

Der Regen hatte bereits am Abend des 28. März begonnen und während der Nacht vom 28. zum 29. in reichlichem Maße fortgedauert. Die ersten Beobachtungen wurden an Wasser gemacht, das, wie gewöhnlich, während der ganzen Nacht in einem Porzellanbecken gesammelt worden war. Durch dieses Wasser ließen wir in gewohnter Weise die Luft hindurchsprudeln; dabei erhielten wir bei positiver wie auch bei negativer Ladung eine ganz schwache Zerstreuung. Bei

einer Tätigkeitsdauer der Pumpe von 5 Minuten erhielten wir einen Verlust von 0,7 Volt für positive und von 0,9 Volt für negative Ladung.

Die nächsten Beobachtungen stellten wir mit Wasser an, das aus dem am Morgen (9^h bis 11^h) gefallenen Regen stammte. Die Werte, die wir für die Zerstreuung erhielten, waren verhältnismäßig groß und ergaben, wie gewöhnlich, eine geringere Zerstreuung bei negativer Ladung: wir fanden einen Verlust von 3,8 Volt bei positiver und von 2,3 Volt bei negativer Ladung.

Für das zwischen Mittag und 4^h p. m. gefallene Wasser erhielten wir wieder andere Zerstreuungswerte, nämlich 2,1 Volt bei positiver und 2,8 Volt bei negativer Ladung.

Die an diesem Tage mit Regenwasser angestellten Beobachtungen zeigen, wie stark die Menge der positiven wie der negativen freien Ionen im Wasser schwanken kann, und daß trotzdem das Verhältnis zwischen der Anzahl positiver und negativer Ionen konstant ist.

Die Werte für die atmosphärische Zerstreuung, die wir an diesem Tage mit dem Elster und Geitelschen Apparate erhalten haben, sind in der folgenden Tabelle III mitgeteilt.

Tabelle III.

Tageszeit	a_-	a_+	q	Barometerstand	Temperatur	Bewölkung	Wind
8^h a. m.	2,01	1,83	1,10	766,5	5,0	10 Cu	W 1
10^h a. m.	1,71	2,03	0,86	766,5	5,7	10 Cu	NW 1
12^h m.	1,72	2,05	0,84	766,5	5,7	14 Cu	NW 1
2^h p. m.	2,43	2,70	0,90	766,5	5,7	10 Cu	NW 1
4^h p. m.	2,57	2,65	0,97	766,5	5,5	10 Cu	W 1
6^h p. m.	0,94	1,04	0,90	765,5	5,3	10 Cu	W 1
8^h p. m.	1,11	0,71	1,56	765,3	5,3	10 Cu	W 1

Aus dieser Tabelle geht folgendes hervor:

a) Die Zerstreuung der positiven Ladung überwog während des ganzen Tages mit Ausnahme der beiden Beobachtungen um 8^h a. m. und um 8^h p. m.

b) Während des ganzen Tages hatte die Zerstreuung für Ladung von beiderlei Vorzeichen einen recht hohen Wert.

Was nun die am 7., 13. und 14. April erhaltenen Werte angeht, so läßt sich dafür schwer eine Erklärung geben. An den meteorolo-

gischen Faktoren war nichts Außergewöhnliches zu beobachten. Der Himmel war während der drei Tage beständig bedeckt. Der Wind wehte am 7. April vorwiegend aus W, am 13. und 14. dagegen besonders aus O.

Indessen können wir nach den oben mitgeteilten Daten folgendes sagen:

a) An den in folgender Tabelle (Tabelle IV) angegebenen Tagen war die Zerstreuung, welche die durch Regenwasser hindurchgegangene Luft hervorrief, für positive Ladung größer als für negative.

b) Die Zersetzung war für negative Ladung größer als für positive an den in Tabelle V angegebenen Tagen.

Diese beiden Tabellen zeigen eine Erscheinung, die ihr Seitenstück in anderen wiederholt beobachteten findet, nämlich das verschiedene Verhalten des Niederschlages, je nachdem, ob er unmittelbar nach dem Fallen untersucht wird oder erst einige Zeit später. Die Luft, welche durch frisch gefallenes Wasser hindurchgeperlt war, zeigte bei unseren Versuchen ein Überwiegen freier negativer Ionen, während die freien positiven Ionen überwiegen, wenn das Wasser bereits vor einigen Stunden gefallen ist.

Die geringe Gleichmäßigkeit, die sich in den aus unseren Beobachtungen gewonnenen Werten zeigt, kann nicht wundernehmen, denn sie war vorauszusehen. Bekanntlich hat man bei den Untersuchungen über die Elektrizität der atmosphärischen Niederschläge alle erdenklichen Ergebnisse gefunden: man begegnet nämlich positiven Ladungen, negativen Ladungen und vollständigem Fehlen jeder Ladung.

Hiermit parallel geht der andere Umstand, daß als Kondensationszentren für den Wasserdampf sowohl die positiven als die negativen Ionen dienen können, als auch schließlich die Staubteilchen in der Atmosphäre, die auch elektrisch neutral sein können.

Daher ist die von uns beobachtete Tatsache nicht befremdlich, daß man beim Durchperlenlassen von Luft durch Regenwasser gleich nach dem Fall, oder einige Stunden danach, eine Ionisation erhält, bei der gewöhnlich entweder die positiven oder die negativen Ionen vorwiegen, und nur zuweilen positive und negative Ionen im gleichen Verhältnis vorhanden sind (vergl. hierzu Tabelle I).

Die Umstände, welche nach unseren Versuchen den größten Einfluß auf die erwähnte Unipolarität haben, lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen: „Läßt man Luft durch frisches Regenwasser hindurchperlen, so erhält man überwiegend negative Ionen, wenn man mit eben erst gefallenem Regenwasser arbeitet, und besonders dann, wenn der

Tabelle IV.

Tag der Beobachtung	Positive Zerstreuung in je 5 Minuten in Volt	Negative Zerstreuung in je 5 Min. in Volt	Bemerkungen über die Versuchsbedingungen
10. März	3,8	0,4	Das Wasser wurde gleich, nachdem es gefallen war, untersucht. Es rührte von Regen, Schnee und Hagel her.
29. März	3,8	2,3	Das Wasser war Regenwasser und wurde untersucht, gleich nachdem es gefallen war.
7. April	2,6	0,6	Das Wasser war während der Nacht und am Mogen gefallen und wurde bald danach untersucht.
21. April	2,9	0,9	Das Regen- und Hagelwasser wurde untersucht, gleich nachdem es gefallen war.

Tabelle V.

Tag der Beobachtung	Positive Zerstreuung in je 3 Minuten in Volt	Negative Zerstreuung in je 3 Min. in Volt	Bemerkungen über die Versuchsbedingungen
29. März	0,7	0,9	Die Beobachtungen wurden um 9^h a. m. an Wasser angestellt, das während der Nacht gefallen war.
29. März	0,1	2,8	Die Beobachtungen wurden an Wasser angestellt, das 3 Stunden zuvor gefallen war.
13. April	0,3	1,2	Das Wasser war am Morgen mit verschiedenen Unterbrechungen gefallen und wurde um Mittag untersucht.
14. April	1,3	1,6	Das während der Nacht gefallene Wasser wurde um 10^h a. m. untersucht.

Regenfall von Gewittererscheinungen begleitet gewesen ist; im gegenteiligen Falle erhält man vorwiegend positive Ionen.“

Schließlich ist hier noch eine weitere Erscheinung in Betracht zu ziehen, die von Lord Kelvin entdeckt und dann wiederholt auf verschiedenen Wegen von anderen Forschern bestätigt worden ist. Danach reißt Luft, welche durch Wasser hindurchsprudelt, eine negative Ladung mit, deren Größe von der Reinheit des Wassers abhängt. Setzt man dem Wasser Salze oder Säuren zu, so wird die Wirkung schwächer, bis sich in manchen Fällen gar das Ladungsvorzeichen umkehrt. Zu den Salzen, die einen derartigen Einfluß ausüben, wenn sie in Wasser gelöst werden, gehört Natriumchlorid. Nun findet sich dieses Salz in starker Verdünnung in der Atmosphäre, und dieses Verdünnungsverhältnis schwankt je nach den meteorologischen Verhältnissen, besonders je nach der Windrichtung; es wird somit die Annahme recht wahrscheinlich, daß die größere oder geringere Menge des im Regenwasser gelösten Natriumchlorids von Einfluß auf das Ladungsvorzeichen der hindurchperlenden Luft ist.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 19. August 1908.)

Bemerkungen über das Minimalquantum der Elektrizität.

Von N. L. Müller.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften der durch radioaktive Körper ausgesandten α-Partikeln, stieß man auf Tatsachen, die nicht in einfacher Weise miteinander vereinbar waren.

Die elektromagnetische Untersuchung ergab, daß die spezifische Ladung $\frac{\varepsilon}{m}$ bei den α-Partikeln eine Größe darstellt, aus welcher sich die Masse der α-Partikeln m zu 2 berechnet im Vergleich zur Masse eines Wasserstoffatomes, wenn man für ε die Wasserstoffionladung einsetzt.

Die experimentellen Arbeiten zeigten, daß die Entstehung des Heliums aus den radioaktiven Substanzen nur beim Vorhandensein einer

α-Strahlung vor sich geht. Mithin war es ein berechtigter Schluß, die α-Partikeln als Heliumionen zu betrachten. —

Die bisher ungelöste Schwierigkeit war, daß der Wert m bei den α-Partikeln halb so groß erscheint als es für Heliumatome erforderlich gewesen wäre, da dieselben die vierfache Masse eines Wasserstoffatomes besitzen.

Rutherford fand zur Erklärung dieses Widerspruchs die Annahme einer doppelten Ladung der α-Partikeln plausibler als etwa die eines Zerfalls der Heliumatome. Es ist seine Ansicht, daß das Heliumatom in Form der α-Partikel durch seine enorme Geschwindigkeit derart großen Störungen unterlegen sei, daß es auf seinem Wege sogar zwei Elektronen verlieren und dadurch eine doppelte positive Ladung erreichen könnte.

Im folgenden sei jedoch eine andere Erklärung dafür versucht. —

Nach dem Faradayschen Gesetze ist zur Überführung eines Grammäquivalents eines Stoffes aus seiner Ionenform in den freien Zustand eine ganz bestimmte Elektrizitätsmenge erforderlich.

Ist F 96 540 Coulomb und N die Zahl der Moleküle in einem Grammäquivalente, so ist zur Abscheidung eines einwertigen Ions durch Elektrolyse die Elektrizitätsmenge $\frac{F}{N}$ erforderlich.

Wenn wir bei den Ionen nur die negative Elektrizität als austauschbar betrachten, so wird nach der bisherigen Auffassung von einem einwertigen negativen Ion ein $\frac{F}{N}$ an die Anode abgegeben, ein einwertiges positives Ion nimmt an der Kathode dasselbe $\frac{F}{N}$ auf.

In Gleichungen wird z. B.

$$1.\quad 2\,Cl' = Cl_2 + \frac{2\,F}{N}$$

$$2.\quad 2\,H\cdot = H_2 - \frac{2\,F}{N}.$$

Die zweite Gleichung besagt, daß zwei Wasserstoffionen $\frac{2\,F}{N}$ aufnehmen, um ein H_2 zu bilden.

Wenn wir nun die positive Ladung des Wasserstoffions als eine den Wasserstoffteilchen innewohnende, von denselben nicht abzutrennende Eigenschaft betrachten und der Einfachheit halber mit H das positive Wasserstoffion bezeichnen, wird für das Wasserstoffmolekül $H \cdot 2\,F \cdot H$ resultieren.

Der Analogie wegen nehmen wir für alle aus einwertigen Atomen gebildeten Moleküle dieselbe Form an wie z. B.

$$H \cdot 2\,F \cdot Cl,\quad Cl \cdot 2\,F \cdot Cl \text{ usw.}$$

Nachdem $2\,Cl'$ durch den Verlust von $2\,F$ das $Cl\,2\,F\,Cl$ gebildet haben, folgt für ein Chlorion die Formel $Cl \cdot 2F$.

Auf diese Weise sind alle Tatsachen der Elektrolyse leicht zu erklären. Im allgemeinen wäre die elektrolytische Dissoziation darzustellen durch:

$$A\,\frac{2\,F}{N}\,B \rightleftarrows A + B\,\frac{2\,F}{N}.$$

Nach dem Dargestellten würden den Molekülverband $\frac{2\,F}{N}$ d. i. zwei Elektronen zumindest besorgen. Auch für die Ladung eines negativen Chlorions mußten wir $\frac{2\,F}{N}$ annehmen. Auf diese Weise würde beim bisher angenommenen minimalen Elektrizitätsquantum $\frac{F}{N}$ immer 2 als Faktor auftreten. Es drängt sich deshalb der Schluß auf, als **Minimalquantum der Elektrizität einen doppelt so großen Wert anzunehmen als es bisher der Fall war.** Dadurch werden alle Erscheinungen noch leichter erklärlich. Wenn wir für $\frac{2\,F}{N} = \varepsilon$ das wirkliche Elektron annehmen, so sind verschiedene Fälle aus der Elektrolyse in folgender einfacher Form darzustellen:

$$H + H + \varepsilon = H\varepsilon\,H \qquad Cl\varepsilon + Cl\varepsilon = Cl\varepsilon\,Cl + \varepsilon$$

Ionen Molekül Ionen Molekül

$$Cl\varepsilon + H = H\varepsilon\,Cl; \qquad Sn + Sn + 4\,\varepsilon = Sn\,4\,\varepsilon\,Sn;$$

Ionen Molekül 4 wertige Ionen Molekül

$$Sn^{\cdot\cdot\varepsilon} + Sn^{\cdot\cdot\varepsilon} + 2\,\varepsilon = Sn\,4\,\varepsilon\,Sn$$

2 wertige Ionen Molekül

Die Elektronen haben somit die Eigenschaft, zwei positive Wertigkeiten abzusättigen. Die Abscheidung zweier Wasserstoffionen wird mithin durch Zuführung eines einzigen Elektrons vollzogen.

Wenn wir nun das Heliumatom im Gegensatze zur α-Partikel — dem Heliumion — betrachten, so muß dasselbe zumindest um $1\,\varepsilon$ verschieden sein:

so das Heliumatom $= He\,\varepsilon$, die α-Partikel $= He$.

Da wir aber für das ε eine doppelt so große Elektrizitätsmenge gefunden haben, als es notwendig ist, um ein Wasserstoffion abzuscheiden,

bekommen wir in $\frac{\varepsilon}{m}$ bei der α-Partikel auch das m doppelt so groß als bisher — also die geforderte Heliumatommasse 4.

Diskussion der direkten Bestimmungen der Ladung des Elektrons.

Aus den Erwägungen im Gebiete der Elektrolyse folgte, daß die Annahme einer doppelt so großen negativen Ladung für das Elektron als Minimalquantum der Elektrizität, keine Schwierigkeiten in der Erklärung aller Tatsachen der Elektrolyse bereitet, im Gegenteil, die Sache noch vereinfacht hat.

Es ist aber noch zu untersuchen, wie die direkten Bestimmungen der Ladung eines Elektrons mit meiner Hypothese vereinbar sind.

Die Messung der Gasionenladung nach den Methoden von J. J. Thomson[1]) und H. A. Wilson[2]) lieferten für die Ladung eines Gasions denselben Wert, wie für die Ladung eines einwertigen Ions in wäßriger Lösung gefunden wurde.

Doch läßt sich zeigen, daß diese Versuche nicht den richtigen Wert für die Ladung eines Elektrons liefern konnten.

Das Wesen der Entstehung der Gasionen ist noch rätselhaft. Die Bildung der negativen und positiven Elektronen durch Röntgen- und β-Strahlen usw. und die Entstehung der Gasionen durch Anlagerung der Elektronen an ganze Gasmoleküle ist sehr unwahrscheinlich.

Die Gasionen sind ganze Komplexe von neutralen Molekülen um einen elektrisch geladenen Kern, von dem wir keineswegs auf Grund der Experimente behaupten können, daß er ein ganzes Gasmolekül — mit elektrischer Ladung behaftet — sei.

Die Bildung positiver und negativer Gasionen läßt sich viel plausibler erklären, wenn man die Gasionisierung von demselben neuen Standpunkt betrachtet wie die Ionisierung in wäßriger Lösung.

Die ionisierende Wirkung der Röntgen-, Kathodenstrahlen usw. beruht in der Dissoziation der Gasmoleküle.

Wenn wir für das Gasmolekül nach früheren Betrachtungen $A\varepsilon B$ annehmen, so wird die Dissoziation A und $B\cdot\varepsilon$ liefern als positives und negatives Ion.

Um dieselben können sich neutrale Moleküle anlagern und die Gasionen bilden.

---

1) Phil. Mag. **46**, 528, 1898; **48**, 557, 1899; **5**, 346, 1903.

2) Phil. Mag. **5**, 429, 1903.

Die Annahme, daß die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen primär in der Erzeugung von Kathodenstrahlen beruht, welche erst sekundär durch Anlagerung an ganze Moleküle die üblichen Gasionen bilden, hat manche Schwierigkeiten. Es ist nicht statthaft anzunehmen, daß die Elektronen durch Röntgenstrahlen unter vollständigem Ausschluß von Materie entstehen könnten. Es müßte sonst in gleichem Maße auch positive freie Elektrizität entstehen, was nie beobachtet worden ist.

Man muß annehmen, daß die Elektronen in der Form von Kathodenstrahlen aus der Materie entstehen, in welcher die Röntgenstrahlen einigermaßen eine Störung hervorgerufen haben. Die Vorexistenz der Elektronen wird mithin in die Moleküle der Materie zu versetzen sein.

Wenn nun die Röntgenstrahlen die Fähigkeit besitzen, aus der Materie Elektronen in freien Zustand zu setzen, was eine sehr oft beobachtete Tatsache ist, so werden dieselben Röntgenstrahlen auch den Zerfall eines Gasmoleküls leicht herbeiführen können, was durch Verschiebung der Verteilung der Elektronen im Moleküle bewirkt werden kann.

Die Atome, wie sie in den Molekülen vorhanden sind, besitzen schon von vornherein eine von denselben untrennbare (mit unseren Mitteln) positive Ladung.

Jedenfalls ist in den Molekülen der Materie der Ursprung der Elektronen und positiven Ionen zu suchen.

Die von mir angenommene Dissoziation der Gase unter dem Einflusse der Röntgenstrahlen ist nichts anderes als ein Verbleiben des Elektrons bei einem Bestandteile des Gasmoleküls, welches damit zum negativen Ion wird, und Abspaltung des zweiten Molekülrestes in der Form eines positiven Ions. — Daneben kann auch die so oft beobachtete Abspaltung von freien Elektronen vor sich gehen.

J. J. Thomson hat für das Elektron den Wert $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ el. E. gefunden in Übereinstimmung mit H. A. Wilson, der ihn als $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ el. E. fand. — Die beiden Forscher mußten nach meinen früheren Voraussetzungen den unrichtigen Wert gefunden haben und zwar zweimal so klein als in der Wirklichkeit dem Elektron zukommt.

J. J. Thomson hat seinen Wert aus der Stromstärke und Tropfengröße in Kondensationsversuchen bestimmt. Nun beteiligt sich nicht die gesamte Ladung der Gasionen (analog wie bei der Elektrolyse die gewöhnlichen Ionen) an der Stromleitung, sondern nur die Hälfte der Ladung, die andere bleibt in den Gasmolekülen eingeschlossen. So werden z. B. zwei negative Ionen $B \cdot \varepsilon$ unter Austritt von einem ε

das neutrale Molekül $B \cdot \varepsilon \cdot B$ bilden, während zwei positive Gasionen A unter Aufnahme von einem ε an der Kathode ein Molekül $A \varepsilon A$ bilden werden. Bei der Stromleitung gibt also nicht ein jedes Tröpfchen, wie J. J. Thomson annahm, ein ganzes Elektron an die Elektrode ab, oder nimmt ein solches auf, sondern je zwei solcher Tropfen. — Dadurch vermindert sich die Zahl der vorauszusetzenden Elektronen, welche an der Stromleitung beteiligt waren, um die Hälfte und läßt somit den verlangten Wert $6{,}2—6{,}8 \cdot 10^{-10}$ el. E. aus der gemessenen Stromstärke für das Elektron ableiten.

Was die Bestimmung der elektrischen Ladung eines Ions durch die Messung der Änderung der Fallgeschwindigkeit der kondensierten Tröpfchen im elektrostatischen Felde, wie es H. A. Wilson tat, betrifft, so will ich bemerken, daß auch dieser Versuch, welcher für das Elektron $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ el. E. ergeben hat, durch meine Grundannahmen leicht erklärlich ist. Ein einwertig negatives Ion, welches aus einem einwertig positiven Ion durch den Zutritt eines Elektrons entstanden ist, muß sich nach außen so verhalten, wie wenn es die Hälfte der Ladung besäße, da das Atom (B) durch seine sogenannte $+$ Ladung die Hälfte des Elektrons abzusättigen vermag. — Die Ladung eines positiven Gasions ist schon an und für sich halb so groß wie die eines Elektrons, nur von entgegengesetzter Ordnung. — Seine Ladung wird der für die Wasserstoffionen oder Wasserstoffkanalstrahlenteilchen gefundenen vollkommen entsprechen.

J. J. Thomson entdeckte auch die Tatsache, daß durch den Elektronenschwarm, welcher einer durch Röntgenstrahlen bestrahlten Zinkplatte entsteigt, nur negative Gasionen gebildet werden, von derselben Ladung wie die gewöhnlichen. Auch hier ist es nicht notwendig anzunehmen, daß den Kern der Gasionen elektrisch geladene, ganze Moleküle bilden.

Es läßt sich diese Erscheinung durch folgenden Vorgang erklären: $A \varepsilon B + \varepsilon = A \varepsilon + B \varepsilon$.

Dieser Vorgang würde durch eine Zwischenstufe erfolgen müssen. Die frei fliegenden Elektronen, deren Absorption durch Materie erwiesen ist, lagern sich z. B. an ein Gasmolekül $A \varepsilon B$.

Es entsteht vorübergehend $A \varepsilon B \varepsilon$, ein Gebilde, welches wahrscheinlich nicht stabil ist und in $A \varepsilon$ und $B \varepsilon$, zwei negative Ionen, zerfällt.

Auch könnte man annehmen, daß die Elektronen, bevor sie zur Ruhe gelangen, eine größere Zahl von Molekülen durchwandern und dabei die Zerfallsenergie denselben liefern können. — Zu den dadurch

entstandenen positiven Ionen würden in weiterer Reaktion die im Überschuß vorhandenen Elektronen treten und negative Ionen bilden. — So könnte man die ausschließliche Existenz von negativen Gasionen bei dieser Erscheinung vielleicht erklären.

Auf eines sei noch hingewiesen. Die nullwertigen Gase werden ebenso ionisiert wie die gewöhnlichen. Da diese Gase einatomig sind, sollten die Gasionen derselben um ein ganzes Elektron von den Gasatomen verschieden sein. Die Bildung des neutralen Heliummoleküls $He \cdot \varepsilon$ kann nur durch den Zutritt von einem Elektron zum Heliumion He erfolgen. — Die Heliumionen müssen uns demzufolge als zweiwertig positiv erscheinen. Ebenso bei allen anderen nullwertigen Gasen. — Es ist also zu erwarten, daß ein Bestimmungsversuch nach J. J. Thomson oder H. A. Wilson uns in diesem Falle die wirkliche Größe des Elektrons ergeben wird.

Daß die spezifische Geschwindigkeit der Heliumionen nicht größer ist als die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen, kann dadurch erklärt werden, daß die größere spezifische Ladung der Heliumionen mehr neutrale Moleküle zur Anlagerung veranlaßt. Die dadurch entstehende größere Reibung kann die Ursache der geringeren Geschwindigkeit, als man erwarten sollte, werden. Jedenfalls wird die spezifische Geschwindigkeit der Ionen nicht benutzt zur Messung ihrer Ladungen. — Das war auch die Ursache, welche die Methoden von J. J. Thomson und H. A. Wilson entstehen ließ.

Wien, den 15. Mai 1908.

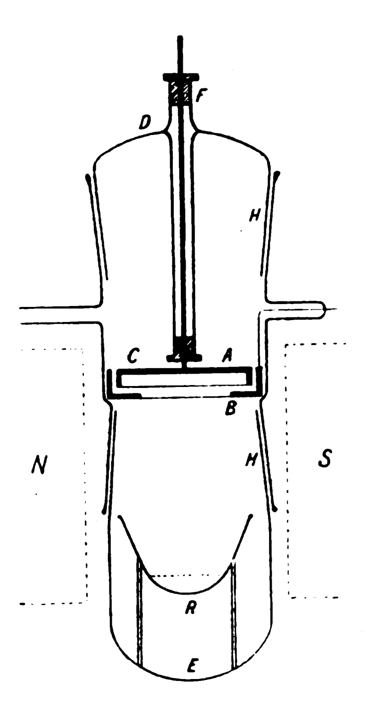
(Eingegangen 28. Juli 1908.)

Ladung und Natur des α-Teilchens.

Von **E. Rutherford** und **Hans Geiger.**

In einer früheren Arbeit haben wir nach einem direkten Zählverfahren die Anzahl der α-Teilchen bestimmt, die in einer Sekunde von einem Gramm Radium ausgesandt werden. Kennt man diese Zahl, so kann man die Ladung, welches jedes einzelne Teilchen trägt, in der Weise bestimmen, daß man die gesamte Ladung mißt, welche von den in der Sekunde seitens einer bekannten Radiummenge ausgesandten α-Teilchen mitgeführt wird. Bei unseren Zählversuchen hatten wir

Radium C als Strahlungsquelle benutzt; es erschien uns daher wünschenswert, die Ladung, welche die von dieser Substanz ausgesandten α-Teilchen tragen, direkt zu bestimmen. In einer vor einigen Jahren erschienenen Arbeit[1]) hat der eine von uns die für eine genaue Bestimmung der Gesamtladung auf den α-Strahlen notwendigen Versuchsbedingungen erforscht und die Ladung auf den aus einer dünnen Schicht Radium hervorgehenden α-Teilchen gemessen. Bei den jetzigen Versuchen haben wir im allgemeinen dasselbe Verfahren angewendet,



jedoch mit gewissen Abänderungen, die durch die Wahl von Radium C als α-Strahlenquelle erforderlich geworden waren.

Die Versuchsanordnung wird aus der Figur deutlich ersichtlich. Ein zylindrisches Glasrohr HH von 4 cm Durchmesser wird an den Enden durch eingeschliffene Glasstopfen D, E verschlossen. Die Strahlungsquelle R ist auf dem unteren Stopfen E befestigt. Die von R ausgehende Strahlung tritt in die Prüfkammer ein, die durch ein Ebonitrohr F starr mit dem Stopfen D verbunden ist. Diese Prüf-

1) Rutherford, Phil. Mag., August 1905.

kammer besteht aus zwei parallelen Platten A und B, die etwa 2 mm voneinander abstehen. Ein in die Messingplatte B geschnittenes kreisrundes Loch von 1,92 cm Durchmesser wird mit einem Blättchen aus dünner Aluminiumfolie bedeckt. Die obere Kammer AC besteht aus einem flachen Messinggefäß von 2,5 cm lichter Weite. Seine untere Fläche wird gleichfalls durch ein Stück Aluminiumfolie bedeckt[1]). Die Platte B ist durch ein seitliches Glasrohr hindurch mit dem einen Pol einer Batterie verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist. Die Kammer AC ist von der Platte B isoliert. Sie ist mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezalekelektrometers verbunden, dessen anderes Quadrantenpaar geerdet ist. Die ganze Anordnung steht zwischen den Polen NS eines großen Elektromagnets, die in der Figur durch die gestrichelten Linien angedeutet sind. Die α-Strahlen durchlaufen also auf ihrem Wege von der Strahlungsquelle R zur Prüfkammer ein starkes Magnetfeld.

Nachdem die radioaktive Substanz an ihren Platz gebracht worden war, wurde der Apparat mittels einer Fleußpumpe ausgepumpt. Die Evakuierung wurde dann mit Hilfe eines in flüssige Luft tauchenden Rohres mit Kokosnußkohle vollendet. Es ist bei diesen Versuchen ein sehr hochgradiges Vakuum erforderlich, um die Ionisierung der Gasreste durch die α-Strahlen auf einen möglichst niedrigen Wert herabzumindern. Unterläßt man dies, so kann die positive Ladung, welche der oberen Platte durch die Absorption der α-Teilchen erteilt wird, sehr schnell entweichen. Man muß nicht nur ein hochgradiges Vakuum erzeugen, sondern außerdem noch die Prüfkammer in ein starkes Magnetfeld bringen. Bekanntlich setzen die α-Teilchen bei ihrem Durchgang durch die Materie eine große Anzahl langsamer Elektronen oder δ-Strahlen, wie sie J. J. Thomson nennt, in Freiheit. Die Gegenwart einer großen Zahl dieser negativ geladenen Teilchen, die auf das Prüfgefäß einwirken, verschleiert die Wirkung der seitens der α-Teilchen mitgeführten positiven Ladung vollständig. Bringt man das Prüfgefäß in ein starkes Magnetfeld, so beschreiben diese langsam bewegten Teilchen sehr kleine Bahnen und kehren zu der Oberfläche zurück, von der sie ausgesandt worden sind. Auf diese Weise kann man die störende Wirkung der δ-Strahlen vollkommen ausschalten. Wegen ihrer sehr geringen Geschwindigkeit (etwa 10^8 cm/sec) und kleinen Masse bedarf es für diesen Zweck eines Magnetfeldes von nur mäßiger

1) Das Hemmungsvermögen jeder Aluminiumfolie entsprach einer Luftschicht von etwa 5 mm.

Intensität. Es ist zu beachten, daß die α-Teilchen nicht direkt in die obere Platte $A\,C$ hineinschießen, sondern zunächst durch eine dünne Schicht aus Aluminiumfolie hindurchgehen. Diese Anordnung wurde zu dem Zwecke gewählt, die Anzahl der in dem Raume zwischen den Elektroden in Freiheit gesetzten δ-Teilchen nach Möglichkeit zu verringern. Die α-Strahlen gehen leicht durch die dünne Aluminiumschicht an der Unterseite des Gefäßes $A\,C$ und werden von der oberen Platte vollständig zurückgehalten. Die große Anzahl der δ-Teilchen, die von der Platte AC infolge des Auftreffens der α-Strahlen ausgesandt werden, kann nicht durch die Aluminiumfolie zurückdringen und stört infolgedessen nicht die Messungen. Man braucht dann nur mit Hilfe des Magnetfeldes die Störung durch die von den beiden Schichten Aluminiumfolie ausgesandten δ-Strahlen zu beseitigen.

Bei den vorliegenden Versuchen diente das Magnetfeld noch einem anderen Zweck. Radium C sendet sowohl β- als α-Strahlen aus, und jene würden, wenn kein Magnetfeld vorhanden wäre, gleichfalls teilweise absorbiert werden und ihre negative Ladung an die obere Platte abgeben. Bei unserer Versuchsanordnung reichte das Magnetfeld von der Strahlungsquelle R bis über die Prüfkammer hinaus. Die Strahlungsquelle war ungefähr 3,5 cm unterhalb der Prüfkammer angebracht. Die magnetische Feldstärke wurde dann so eingestellt, daß die β-Teilchen von der unteren Platte fortgebeugt wurden und demzufolge keinerlei Wirkung in der Prüfkammer hervorbrachten. Es war zu diesem Zwecke wesentlich, daß die Strahlungsquelle sich in einiger Entfernung unter der Platte B befand, so daß die unter den Versuchsbedingungen erhältliche Magnetfeldstärke und die Weglänge der Strahlen zusammen ausreichten, um die völlige Ablenkung der β-Teilchen nach einer Seite des Glasrohres zu gewährleisten, ehe sie die Platte B erreichen konnten.

Da die Strahlungsquelle in einiger Entfernung unter der Prüfkammer lag, so mußte eine sehr aktive Fläche von Radium C zur Anwendung kommen, wenn man eine Wirkung von einigermaßen meßbarer Größe erhalten wollte. Zu diesem Zwecke wurde ein flaches Glasschälchen, daß in der Figur durch die Strahlungsquelle R dargestellt wird, mittels eines Glasschliffes an einem etwa 8 cm langen Glasrohr befestigt. Dieses Schälchen wurde mit Quecksilber gefüllt, und mit Hilfe eines Quecksilbertroges wurde die Emanation von ungefähr 40 mg Radium oben in das Schälchen eingeleitet. Der Quecksilberspiegel unter dem Rande des Schälchens wird in der Figur durch die punktierte Linie dargestellt. Die Emanation wurde reichlich drei

Stunden lang in dem Schälchen belassen; der Betrag des an der Innenseite der Wandung des Glasschälchens und auf der Quecksilberoberfläche niedergeschlagenen Radiums C erreicht dann seinen Höchstwert. Mit Hilfe des Quecksilbertroges wurde die Emanation dann rasch beseitigt, das Quecksilber abgelassen und das Schälchen von dem Glasrohr abgenommen. Die Innenfläche des Schälchens wurde erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, um jede Spur von Fett auf der Innenseite des Glases zu entfernen. Die Innenfläche des Schälchens wirkte dann wie eine kräftige α-Strahlungsquelle. Fünfzehn Minuten nach der Abnahme ist die α-Strahlung homogen; sie rührt dann ganz und gar von Radium C her. Das aktive Glasschälchen wurde dann an seine Stelle im Untersuchungsgefäß gebracht und dieses schnell mittels einer Fleußpumpe ausgepumpt. Dann wurde die Kokosnußkohle in flüssige Luft eingetaucht und so in kurzer Zeit eine hochgradige Verdünnung erzielt. Für gewöhnlich war ein Zeitraum von 15 bis 30 Minuten, von der Entfernung der Emanation an gerechnet, erforderlich, um die verschiedenen Operationen auszuführen und ein Vakuum zu erhalten, das tief genug war, um die Messungen in Angriff nehmen zu können.

Zur Bestimmung der in dem Glasschälchen niedergeschlagenen Menge Radium C wurde dessen Aktivität an den γ-Strahlen in situ gemessen. Zu diesem Behufe brachten wir ein γ-Strahlenelektroskop in einiger Entfernung seitlich von dem Apparate an und beobachteten den Gang der Entladung in gewissen Zeitabständen während der Dauer des Versuches. Das Elektroskop wurde in der Weise mit dem Normalradiumpräparat geeicht, das sich dabei in demselben Abstande vom Elektroskop befand, wie die Strahlungsquelle R; die zu irgendeiner Zeit in der Strahlungsquelle verteilte Menge Radium C wurde somit als Funktion des mit einer bestimmten Menge Radium in Gleichgewicht befindlichen Betrages bestimmt. Derartige Messungen mit γ-Strahlen lassen sich sehr einfach und mit großer Genauigkeit ausführen und bei Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln dürfte der Beobachtungsfehler nicht mehr als 1 v. H. betragen.

Berechnungsmethode.

Bei Verwendung eines starken Magnetfeldes erhielt die obere Platte eine positive Ladung, mochte die untere Platte positiv oder negativ geladen sein. Die Stromstärke wurde zunächst gemessen, während die untere Platte auf ein Potential $+V$ geladen war, dann, während dieselbe Platte auf ein Potential $-V$ geladen war. Es sei i_1

die im ersteren Falle, i_2 die im letzteren Falle beobachtete Stromstärke; i_2 ist stets numerisch kleiner als i_1, und zwar hängt das Verhältnis zwischen beiden vom Grade der Verdünnung des Gases ab. Es sei i_0 die Stromstärke im Gase infolge der durch die α-Strahlen hervorgerufenen Ionisation des Gasrestes zwischen den Platten. Dann ist:

$$i_1 = i_0 + n\,E, \tag{1}$$

wo n die Anzahl der auf die obere Platte übergehenden α-Teilchen, E die Ladung auf jedem dieser Teilchen ist. Wird die Spannung umgekehrt, so ist der Ionisationsstrom an Größe gleich, wechselt aber seine Richtung.

Folglich ist:
$$i_2 = n\,E - i_0\,. \tag{2}$$

Durch Addition von (1) und (2) ergibt sich:

$$n\,E = \frac{1}{2}(i_1 + i_2)\,.$$

Es sei Q die zu irgendeiner Zeit vorhandene Menge Radium C, gemessen durch Vergleichung der γ-Strahlenwirksamkeit mit der von 1 Gramm Radium herrührenden, N die Anzahl der α-Teilchen, die das Radium C für jedes Gramm Radium in der Sekunde aussendet. Die Gesamtzahl der α-Teilchen, welche die Strahlungsquelle R in der Sekunde aussendet, ist dann QN. K sei der Bruchteil, welcher von der Gesamtzahl der von der Strahlungsquelle ausgesandten α-Teilchen die obere Platte trifft. Dann ist

$$n = K\,Q\,N\,,$$

wo K und Q gemessen werden und N aus den Abzählversuchen bekannt ist.

Die Ladung E des einzelnen α-Teilchens wird folglich gegeben durch:

$$E = (i_1 + i_2)\,/\,2K\,Q\,N\,.$$

Aus Vorversuchen ergab sich, daß die Werte von i_1 und i_2 von der Spannung innerhalb der untersuchten Grenzen, d. h. zwischen 2 und 8 Volt, unabhängig waren. In den meisten der letzten Versuche gelangte eine EMK von ± 2 Volt zur Anwendung. Die Versuche ergaben, daß der Wert $\frac{1}{2}(i_1 + i_2)$ von der Stärke des Magnetfeldes jenseits einer gewissen Grenze unabhängig war. Eine Steigerung der Stromstärke im Elektromagnet von 10 auf 20 Ampere verursachte beispielsweise keine Änderung der Größe von i_1 oder i_2. Eine Stromstärke von 6 Ampere ergab deutlich kleinere Werte; das rührte daher, daß die Feldstärke nicht ausreichte, um die β-Teilchen vollständig abzubeugen. Bei allen endgültigen Versuchen verwandten wir eine Erregungsstrom-

stärke von 12 Ampere. Die Zuleitungen zum Elektromagnet und zum Elektrometer waren gut geschützt, und die Elektrometerausschläge waren bemerkenswert ruhig. Die äußere Wirkung der γ-Strahlen von seiten der intensiven Strahlungsquelle wurde nach Möglichkeit durch dicke Bleiplatten abgeschirmt. Der Apparat wurde in einigem Abstande vom Elektrometer aufgestellt und die isolierten Verbindungsdrähte gingen durch ein langes zur Erde abgeleitetes Messingrohr. Ungeachtet dieser Vorsichtsmaßregeln war es wegen der Ionisation durch die γ-Strahlen nicht möglich, einen geringen Rückgang am Elektrometersystem bei steigendem Potential zu vermeiden. Dieser ließ sich bei der einzelnen Beobachtung leicht korrigieren, und zwar durch Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der sich die Nadel über je 10 Skalenteile bewegte, bis ein Ausschlag von mehr als 150 Skalenteilen erreicht wurde. Der die obere Platte treffende Bruchteil K der Gesamtzahl aller α-Teilchen wurde unter Zugrundelegung der Annahme bestimmt, daß die α-Teilchen nach allen Richtungen hin gleichmäßig ausgesandt werden. Die Richtigkeit dieser Annahme ist durch andere Versuche bestätigt worden. Der Abstand der Strahlenquelle von der unteren Platte wurde nach erfolgter Einstellung mittels eines Kathetometers bestimmt. Die Korrektion dafür, daß die Strahlung von einer Strahlungsquelle mit beträchtlicher Fläche ausging, wurde graphisch in der Weise ermittelt, daß die Oberfläche in konzentrische Ringe geteilt und der Wert von K für jeden dieser Ringe bestimmt wurde. Bei den weiter unten mitgeteilten Versuchen war der Wert von K im Mittel 0,0172. Der Wert von N, wie er sich aus den Zählversuchen ergab, ist $3{,}4 \times 10^{10}$. Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die in zwei verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse:

Versuchsreihe I.

I Anzahl der Beobachtungen	II Intensität der Strahlung in mg *Ra*	III Kapazität in cm	IV i_1 in Skalenteil. / Sekunde	V i_2 in Skalenteil. / Sekunde	VI $\frac{1}{2}(i_1 + i_2)$	VII E
1	21,0	495	2,24	1,75	1,99	$8{,}8 \cdot 10^{-10}$
1	18,5	495	1,74	1,55	1,68	$8{,}3 \cdot 10^{-10}$
2	13,9	495	1,61	1,27	1,44	$9{,}2 \cdot 10^{-10}$
1	11,4	495	1,31	1,07	1,19	$9{,}6 \cdot 10^{-10}$
1	10,6	495	1,19	0,92	1,05	$9{,}1 \cdot 10^{-10}$
2	6,98	495	0,856	0,706	0,78	$10{,}0 \cdot 10^{-10}$
2	3,08	146	1,11	0,87	0,99	$8{,}7 \cdot 10^{-10}$
					Mittelwert:	$9{,}2 \cdot 10^{-10}$

Versuchsreihe II.

I Anzahl der Beobachtungen	II Intensität der Strahlung in mg *Ra*	III Kapazität in cm	IV i_1 in Skalenteil. / Sekunde	V i_2 in Skalenteil. / Sekunde	VI $\frac{1}{2}(i_1+i_2)$	VII E
2	16,1	495	1,90	1,47	1,68	$9{,}3\cdot10^{-10}$
1	14,8	495	1,63	1,28	1,45	$9{,}1\cdot10^{-10}$
2	10,7	304	2,06	1,84	1,95	$10{,}0\cdot10^{-10}$
1	9,8	304	1,85	1,40	1,62	$9{,}9\cdot10^{-10}$
2	6,32	146,5	2,22	1,83	2,02	$8{,}7\cdot10^{-10}$
1	5,16	146,5	2,02	1,46	1,72	$9{,}1\cdot10^{-10}$
					Mittelwert:	$9{,}4\cdot10^{-10}$

Spalte I gibt die Anzahl aufeinanderfolgender Beobachtungsreihen für die Werte von i_1 und i_2; Spalte II die mittlere Intensität der γ-Strahlung während des Versuches, ausgedrückt in Milligrammen reinen Radiums; Spalte III die Kapazität des Elektrometersystems in Zentimeter; Spalte IV und V geben die Werte von i_1 und i_2, ausgedrückt durch die Anzahl der Skalenteile, welche die Elektrometernadel in der Sekunde durchläuft; Spalte VI gibt das arithmetische Mittel aus i_1 und i_2, gleichfalls in Skalenteilen pro Sekunde ausgedrückt; Spalte VII den berechneten Wert für E, für die Ladung des α-Teilchens, in elektrostatischen Einheiten. Der Mittelwert für E wurde für jede vollständige Versuchsreihe in der Weise gewonnen, daß jeder einzelnen Bestimmung von E ein Gewicht gleich der Anzahl der Beobachtungen von i_1 und i_2 beigelegt wurde. Wie ersichtlich ergibt sich der Mittelwert für E aus der Versuchsreihe I zu $9{,}2\cdot10^{-10}$ und aus der Versuchsreihe II zu $9{,}4\cdot10^{-10}$. Nehmen wir hieraus das Mittel, so wird der Wert für E $9.3\cdot10^{-10}$. Wir schließen somit, daß die positive Ladung E, welche ein α-Teilchen aus Radium C trägt, $9{,}3\cdot10^{-10}$ elektrostatische Einheiten beträgt.

Aus anderen Daten wissen wir, daß die α-Teilchen aus allen untersuchten radioaktiven Produkten identisch sind. Wir können also folgern, daß jedes α-Teilchen, gleichviel welcher Herkunft, unter normalen Verhältnissen die obige Ladung trägt.

Vergleich zwischen der Ladung eines α-Teilchens und der eines Wasserstoffatoms.

Die Ladung, welche ein Ion in Gasen trägt, ist seitens einer Reihe von Forschern bestimmt worden. Townsend[1]) folgerte aus

1) Townsend, Phil. Mag., Februar 1898, März 1904.

Beobachtungen an dem durch die Elektrolyse von Sauerstoff entbundenem elektrisierten Gase, daß jedes Teilchen eine Ladung von ungefähr $3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten trug. Messungen über die Ladung, die ein Ion in Gasen trägt, sind von J. J. Thomson[1]), von H. A. Wilson[2]), von Millikan und Begeman[3]) nach der bekannten Methode angestellt worden, bei welcher durch plötzliche Expansion Wasser an jedem Ion niedergeschlagen wird. Als endgültigen Wert für e erhielten J. J. Thomson $3{,}4 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, Wilson $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten und Millikan $4{,}06 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Aus den Werten, welche diese Forscher gefunden haben, geht hervor, daß der Wert für die Ladung E an einem α-Teilchen ($9{,}3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten) zwischen $2e$ und $3e$ liegt. Auf Grund der allgemeinen Ansicht, daß die Ladung e, welche ein Wasserstoffatom trägt, die Grundeinheit der Elektrizität ist, folgern wir, daß die Ladung, die ein α-Teilchen trägt, ein ganzes Vielfaches von e ist und entweder $2e$ oder $3e$ sein kann.

Wir wollen jetzt einige auf radioaktive Daten gegründete Argumente betrachten, die darauf hindeuten, daß das α-Teilchen eine Ladung von $2e$ trägt und daß die gewöhnlich angenommenen Werte für e etwas zu klein sind[4]).

Erste Methode.

Wir wollen zuallererst die Ladung E auf einem α-Teilchen unter der Annahme berechnen, daß die Wärmewirkung des Radiums ein Maß für die kinetische Energie der von ihm ausgesandten α-Teilchen ist. Wir haben gewichtige indirekte Anzeichen zugunsten dieser Annahme, denn die Wärmewirkung der β- und γ-Strahlen zusammen beträgt, wie man weiß, nur wenige Prozent der von den α-Strahlen herrührenden. Ist m die Masse eines α-Teilchens und u seine Anfangs-

---

1) J. J. Thomson, Phil. Mag., März 1903.

2) H. A. Wilson, Phil. Mag., April 1903.

3) Millikan and Begeman, Phys. Rev., Februar 1908, S. 197.

4) Kürzlich hat Regener (Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78, 1908) aus indirekten Daten abgeleitet, daß ein α-Teilchen eine Ladung von $2e$ trägt. Er zählte die Anzahl der von einem Poloniumpräparat erzeugten Szintillationen und nahm an, daß sie gleich der Anzahl der ausgesandten αTeilchen sei. Er verglich diese dann mit der Anzahl der α-Teilchen, wie sie sich aus Messungen des Ionisationsstromes und aus den Angaben von Rutherford über die Anzahl der von einem α-Teilchen erzeugten Ionen ergibt.

geschwindigkeit bei der Emission, so ist die kinetische Energie des α-Teilchens

$$= \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} \frac{m u^2}{E} \cdot E.$$

Nun hat der eine von uns in einer früheren Arbeit[1]) aus der elektrostatischen Ablenkung der α-Strahlen die Werte für $\frac{1}{2} \frac{m u^2}{E} \cdot E$ für jede der vier Gattungen von α-Teilchen genau bestimmt, die vom Radium im Gleichgewicht ausgehen. Dabei hat sich ergeben, daß die kinetische Energie der von einem Gramm Radium im Gleichgewicht ausgehenden α-Strahlen $4{,}15 \cdot 10^4 NE$ Erg beträgt[2]), wo N die Zahl der in der Sekunde zerfallenden Radiumatome ist.

Nun betrug die Wärmewirkung des Normalradiumpräparates 110 Grammkalorien per Gramm und Stunde. Ihr mechanisches Äquivalent beträgt $1{,}28 \cdot 10^6$ Erg per Sekunde. Setzen wir die kinetische Energie der α-Teilchen der beobachteten Wärmewirkung gleich, so erhalten wir:

$$4{,}15 \cdot 10^5 NE = 1{,}28 \cdot 10^6.$$

Durch Einsetzen des bekannten Wertes

$$N = 3{,}4 \cdot 10^{10}$$

ergibt sich:

$$E = 9{,}1 \cdot 10^{-10}$$

elektrostatische Einheiten.

Die Übereinstimmung des berechneten Wertes mit dem beobachteten ist einigermaßen enger als man im Hinblick auf die Unsicherheit der Daten innerhalb enger Grenzen erwarten sollte.

Zweite Methode.

Wir wollen jetzt die Ladung e auf einem Wasserstoffatom aus der bekannten Umwandlungsperiode des Radiums berechnen. Boltwood[3]) hat durch eine Reihe von Versuchen gezeigt, daß die Umwandlungsperiode des Radiums sehr einfach zu messen ist. Er folgert, daß Radium in 2000 Jahren zur Hälfte umgewandelt wird. Es sei P die Anzahl der in einem Gramm Wasserstoff vorhandenen Wasserstoffatome. Dann ist die Anzahl der in einem Gramm Radium vor-

1) Rutherford, Phil. Mag., Oktober 1906.

2) Der Wert von E ist in der Originalarbeit in elektromagnetischen Einheiten angegeben, der Gleichmäßigkeit halber aber hier auf elektrostatische Einheiten umgerechnet worden.

3) Boltwood, Sill. Journ., Juni 1908.

handenen Radiumatome $P/226$, da ja nach den neuesten Bestimmungen das Atomgewicht des Radiums ungefähr 226 ist. Ist λ die Umwandlungskonstante des Radiums, so ist die Anzahl der sekundlich in jedem Gramm Radium zerfallenden Atome $\lambda P/226$. Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß jedes Atom unter Aussendung eines α-Teilchens zerfällt, ist diese Zahl gleich der Anzahl N der per Sekunde und Gramm ausgesandten α-Teilchen. Der Wert von N ist nach den Zählversuchen $3{,}4 \cdot 10^{10}$, folglich ist

$$\lambda P / 226 = 3{,}4 \cdot 10^{10}.$$

Aus den Daten für die Elektrolyse des Wassers wissen wir, daß

$$Pe = 9{,}6 \cdot 10^{4} \text{ elektromagnetischen Einheiten}$$
$$= 2{,}88 \cdot 10^{14} \text{ elektrostatischen Einheiten}$$

ist, wo e die Ladung des Wasserstoffatoms ist. Dividieren wir die Gleichungen durcheinander und setzen wir den Wert für $\lambda = 1{,}09 \cdot 10^{-11}$ ein, der sich aus den Messungen von Boltwood ergibt, so erhalten wir

$$e = 4{,}1 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatischen Einheiten.}$$

Wir haben hier eine neue Methode zur Bestimmung von e aus radioaktiven Daten. Wenn während des Zerfalls des Radiumatoms statt eines α-Teilchens deren zwei ausgesandt werden, so ist der Wert von e gleich dem doppelten des obigen, also $8{,}2 \cdot 10^{-10}$. Dieser Wert ist mehr als doppelt so groß wie der nach anderen Methoden bestimmte und ist unannehmbar.

Diskussion der Genauigkeit der Methoden zur Bestimmung von *e*.

Wir haben experimentell gefunden, daß das α-Teilchen eine positive Ladung E von $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ Einheiten führt. Wenn das α-Teilchen eine Ladung gleich $2e$ besitzt, so ist der Wert für e, die Ladung eines Wasserstoffatoms, $4{,}65 \cdot 10^{-10}$. Dieser Wert ist etwas höher als die Werte, die J. J. Thomson, H. A. Wilson und Millikan bei ihren Messungen erhalten haben. Er ist auch etwas höher als der Wert, den wir oben aus Betrachtungen abgeleitet haben, die sich auf die Lebensdauer des Radiums stützen. Da eine genaue Kenntnis des Wertes von e nun grundlegende Bedeutung hat, so wollen wir kurz auf einige Betrachtungen eingehen, welche darauf hinweisen, daß die nach den alten Methoden für e gefundenen Werte vermutlich sämtlich zu klein sind. Es liegt uns durchaus fern, die Genauigkeit der Messungen, die von so sorgsamen Beobachtern ausgeführt worden sind, irgendwie kritisieren zu wollen; wir möchten nur die Aufmerksamkeit

auf eine Fehlerquelle lenken, die bei ihren Versuchen stets vorhanden gewesen ist und die sich außerordentlich schwer ausschalten läßt. Bei den erwähnten Versuchen wird die Anzahl der in dem Gase vorhandenen Ionen dadurch bestimmt, daß man die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Ionen fallen, wenn an ihnen durch adiabatische Ausdehnung Wasser kondensiert wird. Man nimmt dabei an, daß während der Beobachtungsdauer für die Fallgeschwindigkeit keine merkliche Verdampfung der Tropfen stattfindet. Es ist indessen zweifellos, daß tatsächlich Verdampfung auftritt und der Durchmesser der Tropfen stetig abnimmt. Eine einfache Betrachtung der bei dem Versuch benutzten Berechnungsmethoden zeigt, daß das Vorhandensein dieses Effekts den Wert für die Anzahl der vorhandenen Ionen zu groß und infolgedessen den Wert für e zu klein werden läßt. Die Korrektion, die für diesen Effekt angebracht werden muß, ist zweifellos variabel, je nach den Abmessungen des Expansionsgefäßes und nach anderen Bedingungen. Wenn der von diesem Effekt herrührende Fehler bei den Versuchen von J. J. Thomson und von H. A. Wilson ungefähr 30 v. H. und bei denen von Millikan etwa 15 v. H. betragen würde, so würde der korrigierte Wert für e mit dem Werte $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ übereinstimmen, der sich aus Messungen der Ladung eines α-Teilchens ergibt.

Der aus der Umwandlungsperiode des Radiums bestimmte Wert $e = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ ist aus anderen Gründen vermutlich ebenfalls zu klein. Die Methode, die Boltwood angewendet hat, ist sehr einfach und erfordert nur die Vergleichung zweier Radiummengen nach der Emanationsmethode. Angenommen, wir nehmen eine Menge eines alten Minerals, die 1 Gramm Uranium enthält, und bestimmen nach der Emanationsmethode die vorhandene Radiummenge R. Da das Uranium mit Ionium — dem Vater des Radiums — und mit Radium selbst im Gleichgewicht ist, so muß die durch Zerfall der Vatersubstanz Ionium erzeugte Radiummenge q gleich der Menge λR des zerfallenden Radiums sein. Nun wird durch chemische Verfahren das Ionium aus dem Mineral ausgeschieden und die Menge des daraus entstehenden Radiums q bestimmt. Folglich ist $q = \lambda R$, oder $\lambda = q/R$. Das Verhältnis q/R läßt sich nach der Emanationsmethode mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmen und enthält keinerlei Betrachtungen über die Reinheit des Radiumnormals. Wie Boltwood gezeigt hat, hängt die Genauigkeit der Meßmethode hauptsächlich von der Vollkommenheit der Abscheidung des Ioniums aus dem Mineral ab. Wenn nicht alles Ionium abgeschieden ist, so wird der Wert für λ zu klein und folglich die Umwandlungsperiode zu lang. Wenn beispielsweise bei den Versuchen

10 v. H. des Ioniums nicht abgeschieden worden wären, so würde die Periode des Radiums 1800 Jahre sein und nicht 2000, und die aus diesem Werte abgeleitete Ladung des Wasserstoffatoms würde nahezu $4,6 \cdot 10^{-10}$ werden statt $4,1 \cdot 10^{-10}$.

Betrachten wir die Daten im großen ganzen, so können wir mit einiger Sicherheit schließen, daß das α-Teilchen eine Ladung von $2e$ trägt und daß der Wert für e sich nicht stark von $4,65 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten unterscheidet.[1])

Atomwerte.

Wir haben gesehen, daß das Verfahren der Zählung der α-Teilchen und der Messung ihrer Ladung eine neue Schätzung für die Ladung, welche das α-Teilchen trägt, und für die Ladung, welche das Wasserstoffatom trägt, geliefert hat. Zur bequemeren Übersicht haben wir hier die Atomwerte zusammengestellt, die sich hieraus ergeben:

Ladung an einem Wasserstoffatom $= 4,65 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten.

Ladung an einem α-Teilchen $= 9,3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten.

Anzahl der Atome in einem Gramm Wasserstoff $= 6,2 \cdot 10^{23}$.

Masse des Wasserstoffatoms $= 1,61 \cdot 10^{-24}$ Gramm.

Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter irgendeines Gases unter normalem Druck und normaler Temperatur $= 2,72 \cdot 10^{19}$.

Natur des α-Teilchens.

Der Wert für das Verhältnis E/M der Ladung zur Masse des α-Teilchens ist durch Beobachtung der Ablenkung des α-Teilchens in einem Magnetfelde und in einem elektrischen Felde gemessen worden und beträgt[2]) im elektromagnetischen System $5,07 \cdot 10^3$. Der entsprechende Wert e/m für das bei der Elektrolyse des Wassers freiwerdende Wasserstoffatom ist $9,63 \cdot 10^3$. Wir haben bereits gesehen, daß vieles für die Ansicht spricht, nach welcher $E = 2e$ ist. Folglich ist $M = 3,84\,m$, d. h. das Atomgewicht eines α-Teilchens ist 3,84. Das Atomgewicht des Heliumatoms ist 3,96. Berücksichtigt man die wahrscheinlichen Versuchsfehler bei Bestimmung des Wertes von E/M für

1) Es ist interessant, daß Planck auf Grund einer allgemeinen optischen Theorie der natürlichen Temperaturstrahlung einen Wert für $e = 4,69 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten abgeleitet hat.

2) Rutherford, Phil. Mag., Oktober 1906.

das α-Teilchen, so darf man schließen, daß **ein α-Teilchen ein Heliumatom ist**, oder genauer, daß **das α-Teilchen nach Verlust seiner positiven Ladung ein Heliumatom ist.**

Einige Folgerungen, die sich aus diesem Schlusse ergeben, sind bereits vor einiger Zeit von einem von uns ausführlich besprochen worden.[1]) Es genügt hier, auf die unmittelbare Ableitung des Atomgewichts der verschiedenen Radiumprodukte daraus hinzuweisen. Beim Radium liegen unmittelbare Anzeichen dafür vor, daß jede α-Strahlenumwandlung von der Aussendung eines α-Teilchens aus jedem Atom begleitet wird. Da nun das Atomgewicht des Radiums 226 ist, so ist folglich das Atomgewicht der Emanation 222 und das von Radium A 218. Unsere Kenntnisse sind zurzeit noch zu dürftig, als daß wir mit Sicherheit sagen könnten, ob bei den β-Strahlen- oder den strahlenlosen Umwandlungen eine Masse ausgesendet wird, die der Masse eines α-Teilchens gleich oder vergleichbar ist.

Es ist interessant, daß eine kürzlich von Perkins[2]) ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichts der Emanation, die sich auf eine Vergleichung ihrer Diffusionsgeschwindigkeit mit der des Quecksilberdampfes gründet, einen Wert 235 ergibt. Die früheren Bestimmungen des Molekulargewichts aus Diffusionswerten waren viel niedriger. Der neue Wert kann aber größeres Gewicht beanspruchen, weil Quecksilber, wie die Emanation, einatomig ist und ein Atomgewicht hat, das dem ihren vergleichbar ist.

Berechnung radioaktiver Daten.

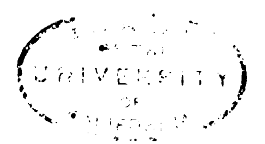
Wir sind nunmehr in der Lage, die Werte einiger wichtiger radioaktiver Größen zu berechnen.

1. Das Volumen der Emanation.

Ein Atom Radium sendet beim Zerfall ein α-Teilchen aus und erzeugt ein Atom Emanation von der Atommasse 222. Da jedes Gramm Radium sekundlich $3{,}4 \cdot 10^{10}$ α-Teilchen aussendet, so ist die Anzahl der sekundlich erzeugten Atome Emanation dieselbe. Wir haben nun gezeigt, daß in einem Kubikzentimeter irgendeines Gases bei normalem Druck und bei normaler Temperatur $2{,}72 \cdot 10^{19}$ Moleküle enthalten sind. Das Volumen Emanation, das sekundlich per Gramm erzeugt wird, ist sonach $1{,}25 \cdot 10^{-9}$ cm³. Das Maximalvolumen ist gleich der

1) Radioactivity, 2. Aufl., S. 479/486. — Radio-active Transformations, Chapt. VIII.

2) Perkins, Sill. Journ., Juni 1908.



erzeugten Menge, dividiert durch den Wert der Radioaktivitätskonstante λ, die gleich $^1/_{468\,000}$ ist. Das Maximalvolumen der aus einem Gramm Radium stammenden Emanation ist folglich 0,585 mm^3.

2. Betrag der Heliumproduktion.

Da ein α-Teilchen ein Heliumatom ist, so ist die Anzahl der sekundlich von einem Gramm Radium im Gleichgewicht hervorgebrachten Heliumatome $4 \cdot 3{,}4 \cdot 10^{10}$. Der Faktor 4 geht in die Rechnung ein, weil 4 α-Strahlenprodukte des Radiums im Gleichgewicht vorhanden sind, die alle sekundlich dieselbe Anzahl α-Teilchen aussenden. Das Volumen Helium, das ein Gramm in der Sekunde erzeugt, ist folglich $5{,}0 \cdot 10^{-9}$ cm^3, also gleich 0,43 mm^3 täglich oder 158 mm^3 jährlich. Eine genaue Bestimmung der von Radium erzeugten Heliummenge würde von großem Interesse sein.

3. Wärmewirkung des Radiums.

Wenn der Hauptteil der Wärmeemission des Radiums aus der kinetischen Energie der ausgesandten α-Teilchen hervorgeht, so läßt sich ihr Wert ohne weiteres berechnen. Die umgekehrte Aufgabe ist bereits weiter oben behandelt worden. Die dort angeführten Zahlen lassen erkennen, daß die vom Radium ausgesandte Wärmemenge ein wenig größer als 113 Grammkalorien per Gramm und Stunde sein dürfte.

4. Lebensdauer des Radiums.

Das umgekehrte Problem ist weiter oben behandelt worden, und es ergibt sich, daß die Lebensdauer des Radiums 1760 Jahre beträgt, wenn man annimmt, daß die Ladung eines Wasserstoffatoms gleich $4{,}65 \cdot 10^{-10}$ ist.

Wir stellen hier zur Bequemlichkeit die für einige der wichtigeren radioaktiven Größen berechneten Werte zusammen:

Ladung eines α-Teilchens $= 9{,}3 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten.

Anzahl der von einem Gramm Radium ausgesandten α-Teilchen $= 3{,}4 \cdot 10^{10}$.

Anzahl der in der Sekunde zerfallenden Radiumatome $= 3{,}4 \cdot 10^{10}$.

Volumen der Emanation per Gramm Radium $= 0{,}585$ mm^3.

Jahresproduktion an Helium aus einem Gramm Radium $= 158$ mm^3.

Wärmewirkung eines Grammes Radium $= 113$ Grammkalorien stündlich.

Lebensdauer des Radiums $= 1760$ Jahre.

Die Werte einer Reihe weiterer radioaktiver Größen lassen sich auf Grund der in dieser Arbeit angegebenen Daten leicht berechnen. Aus Raummangel wollen wir aber nicht darauf eingehen.

(Aus dem Englischen übersetzt von **Max Iklé**.)

(Eingegangen 26. Oktober 1908.)

Berichte.

Bericht über die Untersuchungen der zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung.

Von **Edgar Meyer.**

In dem Folgenden wird auf Veranlassung des Herrn Herausgebers dieses Jahrbuches ein Bericht erstattet über die bisherigen Untersuchungen, die die zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung zum Gegenstande haben. Die Wichtigkeit dieser Versuche ist hauptsächlich darin begründet, daß sie ein einfaches Mittel bieten, direkt die Anzahl der pro Sekunde zerfallenden Atome eines Radioelementes zu bestimmen.

I. Literaturübersicht.

Im Text wird auf die einzelnen Arbeiten durch Angabe ihrer Nummern hingewiesen werden.

1. W. H. Bragg and R. D. Kleeman, On the Recombination of Ions in Air and other Gases. Phil. Mag. (6) **11**, 466, 1906; Beibl. **30**, 965, 1906.
2. Howard L. Bronson, The Effect of High Temperatures on the Rate of Decay of the Active Deposit from Radium. Phil. Mag. (6) **11**, 143, 1906; Amer. Journ. Science, Februar 1905.
3. J. J. E. Durack, On the Specific Ionization produced by the Corpuscles given out by Radium. Phil. Mag. (6) **5**, 550, 1903.
4. Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften **1** D. 2.
5. A. S. Eve, The Ionization of the Atmosphere over the Ocean. Phil. Mag. **13**, 248, 1907; Phys. Zeitschr. 8, 286, 1907; Beibl. **31**, 764, 1907.
6. Hans Geiger, The Irregularities in the Radiation from Radioactive Bodies. Phil. Mag. (6) **15**, 539, 1908.

7. R. D. Kleeman, On the Recombination of Ions made by α, β, γ and X Rays. Phil. Mag. (6) **12**, 273, 1906.
8. K. W. Fritz Kohlrausch, Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung. Sitzungsber. der Wiener Akad. **115**, Abt. IIa, 673, 1906.
9. M. Levin, Über die Absorption der α-Strahlen des Poloniums. Phys. Zeitschr. **7**, 519, 1906.
10. Edgar Meyer und Erich Regener, Über Schwankungen der radioaktiven Strahlung und eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Ann. d. Phys. (4) **25**, 757, 1908; Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **10**, 1, 1908.
11. — — Remarks on the paper of Hans Geiger: „The Irregularities in the Radiation from Radioactive Bodies.“ Phil. Mag. (6) **16**, 352, 1908.
12. Max Planck, Über die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität. Ann. d. Phys. (4) **4**, 564, 1901.
13. — Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig bei J. A. Barth, 1906, S. 163.
14. Erich Regener, Über Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **10**, 78, 1908.
15. F. Richarz, Über die elektrischen und magnetischen Kräfte der Atome. Wied. Ann. **52**, 385, 1894.
16. E. Rutherford, Charge carried by the α Rays from Radium. Nature **71**, 413, 1905.
17. — Charge carried by the α and β Rays of Radium. Phil. Mag. (6) **10**, 193, 1905.
18. — The Succession of Changes in Radioactive Bodies. Phil. Trans. A. **204**, 169, 1905.
19. — Recent Advances in Radio-activity. Paper read before the Roy. Inst. Jan. 31, 1908; Nature **77**, 422, 1908.
20. — -Aschkinass, Die Radioaktivität, Berlin bei J. Springer 1907, § 69.
21. — — Desgl., S. 240.
22. — and Hans Geiger, A Method of Counting the Number of α Particles from Radio-active Matter. Mem. and Proceed. of the Manchester Litt. and Phil. Society **52**, No. 9, 1908; Nature **77**, 599, 1908.
22a. G. C. Schmidt, Das Gesetz der Umwandlungsstufen und die Radioaktivität. Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **5**, 115, 1908.
23. Egon v. Schweidler, Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung. Premier Congrès international pour l'étude de la Radiologie et de l'Ionisation, Liège 1905; Beibl. **31**, 356, 1907.
24. H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. Ann. d. Phys. (4) **10**, 1, 1903.
25. J. J. Thomson, On the Charge of Electricity carried by a Gaseous Ion. Phil. Mag. (6) **5**, 346, 1903.
26. John S. Townsend, The Diffusion of Ions into Gases. Phil. Trans. A. **193**, 129, 1900.

27. John S. Townsend, The Conductivity produced in Gases by the Motion of Negatively charged Ions. Phil. Mag. (6) **1**, 198, 1901.
28. — The Genesis of Ions by the Motion of Positive Ions in a Gas, and a Theory of the Sparking Potential. Phil. Mag. (6) **6**, 598, 1903.
29. Heinrich Weber und Josef Wellstein, Enzyklopädie der Elementarmathematik **3**, 358, Leipzig bei Teubner 1907.
30. Harold A. Wilson, A Determination of the Charge on the Ions produced in Air by Röntgen Rays. Phil. Mag. (6) **5**, 429, 1903.
31. Alexander Wood and Norman R. Campell, Diurnal Periodicity of the Spontaneous Ionisation of Air and other Gases in Closed Vessels. Phil. Mag. (6) **13**, 265, 1907; Beibl. **31**, 623, 1907.

II. Einleitung.

Wenn man den durch eine radioaktive Substanz hervorgerufenen Ionisationsstrom vermittels einer Nullmethode mißt, so hat sich gezeigt, daß die Kompensation nie vollständig erreicht werden kann, falls eine genügend hohe Empfindlichkeit des Nullinstrumentes verwendet wird. Verwendet man als solches z. B. ein Dolezaleksches Elektrometer, so gibt die Nadel desselben keine konstante Einstellung, sondern sie ist

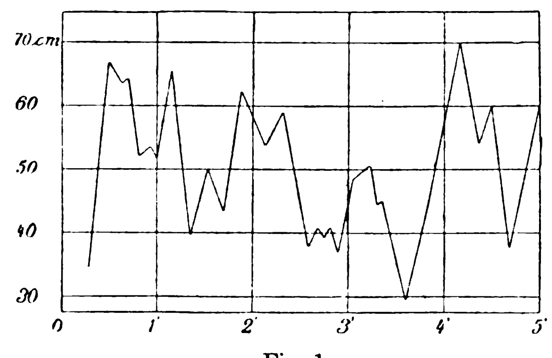


Fig. 1.

in ständiger und zwar unregelmäßiger Bewegung. Auch das sorgfältigste Vermeiden von Luftströmungen sowie von elektrostatischen Störungen bringt diese Bewegungen nicht fort, sie sind vielmehr zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung zuzuschreiben, wie auch ein besonderer, zu diesem Zwecke angestellter Versuch von Hans Geiger (6) gezeigt hat (vergl. weiter unten). Fig. 1, die der Arbeit von Edgar Meyer und Erich Regener (10) entnommen ist, zeigt ein Beispiel solcher Elektrometerschwankungen. Als Abszisse ist die Zeit in Minuten, als Ordinate die Stellung der Elektrometernadel

(Dolezalek-Elektrometer) aufgetragen. Die Fig. 1 gibt nur ein angenähertes Bild der wirklichen Bewegung, da die Umkehrpunkte der Elektrometernadel durch gerade Linien verbunden sind, während in Wirklichkeit die Bewegung der Nadel eine ungleichförmige ist.

Diese Schwankungen der radioaktiven Strahlung wurden zuerst von Egon v. Schweidler (23) auf Grund der Vorstellungen, zu denen die Rutherford-Soddysche Zerfallstheorie der radioaktiven Erscheinungen (18) führt, theoretisch vorhergesagt. Sie sollen im folgenden nach einem Vorschlage von Meyer und Regener (10) als „Schweidlersche Schwankungen" bezeichnet werden. Nach einer gelegentlichen, zufälligen Beobachtung von Bronson (2) (vergl. weiter unten) wurden sie zuerst von K. W. Fritz Kohlrausch (8) aufgefunden und genauer studiert.

Unter den Begriff einer zeitlichen Schwankung der radioaktiven Strahlung fällt auch das bekannte Abklingungsgesetz der radioaktiven Körper, sowie die tägliche Periodizität der spontanen Ionisierung der Atmosphäre und von Luft und anderen Gasen in geschlossenen Gefäßen, wie sie z. B. von A. Wood und N. R. Campell (31) beobachtet worden ist. Derartige Erscheinungen sollen hier jedoch nicht behandelt werden, und beschränkt sich dieser Bericht lediglich auf die „Schweidlerschen Schwankungen".

Ferner sind in diesem Berichte nicht die zufälligen Beobachtungen berücksichtigt, die sich öfters in der Literatur finden, und die man vielleicht mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf Schweidlersche Schwankungen zurückführen kann. Als Beispiel führe ich nur die Bemerkung von A. S. Eve an, die er bei der Kritik seiner Ionisationsmessungen über dem Ozean (5) macht. Er sagt: „Too much weight must not be attached to any particular reading, because all observers find that the number of ions present per c. c. is often subject to rapid and apparently capricious variations." Dem Referenten scheint es möglich, daß diese Unregelmäßigkeiten durch die Schweidlerschen Schwankungen ihre Erklärung finden.

III. Theorie der Erscheinung.

Hat man einen einheitlichen radioaktiven Körper vor sich, so nimmt dessen radioaktive Strahlung bekanntlich mit der Zeit ab, und zwar erfolgt diese Abnahme nach dem Exponentialgesetze:

$$J_t = J_0\, e^{-\lambda t},$$

wobei J_0 die Anfangsaktivität, J_t die nach Ablauf einer gewissen Zeit t noch vorhandene Aktivität bedeutet. λ ist eine Konstante, die soge-

nannte „Abklingungskonstante“, die für die verschiedenen radioaktiven Substanzen charakteristische Werte besitzt. Dieses Gesetz ist von Rutherford und Soddy aus ihrer Zerfallstheorie abgeleitet worden. Nach den Vorstellungen dieser Theorie sind die Atome der radioaktiven Körper instabil, sie besitzen nur eine bestimmte mittlere Lebensdauer, die durch den Wert $1/\lambda$ gegeben ist.

Es wäre nun an sich wohl denkbar, daß bei einem radioaktiven Körper zu einer gewissen Zeit plötzlich alle Atome explosionsartig zerfallen würden. Daß das nicht der Fall ist, liegt daran, daß das Ende der Lebenszeit jedes einzelnen Atoms zu verschiedenen Zeiten erreicht wird. Da wir in dem einzelnen Falle nicht die Gründe dafür anführen können, weshalb ein Atom früher oder später zerfällt, so müssen wir sagen, daß der Zeitpunkt des Zerfalles eines Atoms durch den Zufall bestimmt wird. Hier ist der Begriff des Zufalls so zu nehmen, wie er in der Wahrscheinlichkeitsrechnung (29) definiert wird. Aus dem Gesagten geht hervor, daß man auf den Zerfall der radioaktiven Atome die Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwenden kann.

Das hat nun E. v. Schweidler (23) in einer Abhandlung „Über Schwankungen der radioaktiven Umwandlung“ getan. Er leitet das obige Exponentialgesetz folgendermaßen ab. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in einer gegebenen Zeit zerfällt, wird proportional dieser Zeit sein. Bezeichnet man also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der sehr kleinen Zeit dt zerfällt, mit $\lambda\, dt$, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in der Zeit t nicht zerfällt, $e^{-\lambda t}$. Bei einer sehr großen Anzahl N gleichartiger radioaktiver Atome wird daher, entsprechend dem Gesetz der großen Zahlen, die Anzahl der nach der Zeit t noch vorhandenen Atome gegeben sein durch

$$n = N e^{-\lambda t}.$$

Das ist aber gleichbedeutend mit dem Gesetze $J_t = J_0\, e^{-\lambda t}$, da die Aktivität eines Stoffes in jedem Momente der Zahl der zu dieser Zeit noch unverwandelt gebliebenen Atome proportional ist (21).

Hat man aber eine nicht sehr große Anzahl radioaktiver Atome vor sich, so wird die Abnahme ihrer Anzahl mehr oder weniger von diesem idealen Exponentialgesetz abweichen, d. h. n und damit J_t wird gewissen Schwankungen unterworfen sein. Die Größe dieser „Streuung“ wurde von Hrn. v. Schweidler ebenfalls berechnet. Er verfährt folgendermaßen (gegeben nach Kohlrausch (8)):

Können in einer Reihe von s Versuchen nur zwei einander ausschließende Ereignisse A und B mit den Wahrscheinlichkeiten p bzw. q

eintreten, so ist die Wahrscheinlichkeit W, daß m_1, die Zahl der für A günstigen Fälle zwischen den Grenzen $ps \pm \nu$ und gleichzeitig m_2 die Zahl der für B günstigen Fälle zwischen den Grenzen $qs \pm \nu$ liegt gegeben durch:

$$W = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\nu \sqrt{\frac{1}{2spq}}} e^{-t^2} dt.$$

Nach einer Formel der Fehlerrechnung (4) ist aber die obere Integralgrenze das Produkt aus der Grenze, die der Fehler nicht übersteigen soll, und aus h, dem sogenannten „Maße der Präzision". Aus h ergibt sich der mittlere Fehler zu:

$$\eta = \frac{1}{h\sqrt{2}}.$$

Diese Formel wird nun auf folgenden Fall angewendet. Es seien N radioaktive Atome mit der Abklingungskonstante λ gegeben. Nach einer gewissen Zeit δ ist die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Atom, noch nicht zerfallen zu sein, $e^{-\lambda\delta}$, die zerfallen zu sein $1 - e^{-\lambda\delta}$. Setzt man

$$1 - e^{-\lambda\delta} = \alpha, \quad e^{-\lambda\delta} = 1 - \alpha,$$

so ergibt sich:

$$s = N; \quad p = 1 - \alpha; \quad q = \alpha.$$

Daher wird die Wahrscheinlichkeit W', daß die Anzahl m_2 der in der Zeit δ zerfallenden Atome zwischen den Grenzen $N\alpha \pm N\alpha\sigma$ liegt:

$$W' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{N\alpha\sigma \sqrt{\frac{1}{2N\alpha(1-\alpha)}}} e^{-t^2} dt.$$

Da nun $N\alpha\sigma$ die Fehlergrenze ist, so ist

$$h = \frac{1}{\sqrt{2N\alpha(1-\alpha)}}$$

und

$$\eta = \sqrt{N\alpha(1-\alpha)}$$

der mittlere Fehler.

Drückt man noch diesen mittleren Fehler in Bruchteilen des normalen Wertes αN aus, so ergibt sich, wenn man diesen prozentualen Fehler mit ε bezeichnet:

$$\varepsilon = \frac{\eta}{N\alpha} = \sqrt{\frac{1-\alpha}{N\alpha}}.$$

Nimmt man jetzt δ klein gegen die mittlere Lebensdauer $1/\lambda$ eines Atoms, dann ist α sehr klein, $1-\alpha$ nahe gleich 1, und man erhält:

$$\bar{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{N\alpha}}=\frac{1}{\sqrt{Z}}; \tag{1}$$

d. h.: Die mittlere Schwankung ist nur abhängig von der Zahl Z, der Anzahl von Atomen, die bei strenger Gültigkeit des Gesetzes $n=Ne^{-\lambda t}$ innerhalb der Zeit δ zur Umwandlung gelangen würden, und zwar gleich der reziproken Wurzel aus dieser Zahl.

Diese Schweidlersche Beziehung $\bar{\varepsilon}=\frac{1}{\sqrt{Z}}$ läßt sich nun leicht auf eine Form bringen, in der sie nur experimentell beobachtbare Größen enthält.

Es befinde sich z. B. der radioaktive Körper in Luft von 0^0 und 760 mm Druck, und es sei dafür gesorgt, daß alle ausgesandten Strahlen in der Luft des Ionisierungsgefäßes ganz absorbiert werden, sowie daß bei der Messung der Sättigungsstrom zur Beobachtung gelangt. Bei der Verwandlung eines jeden radioaktiven Atoms in das des nächstfolgenden Umwandlungsproduktes mögen n_1 α-Teile und n_2 β-Teile ausgesandt werden.*) Jedes α-Teilchen erzeuge C_1, jedes β-Teilchen C_2 Ionenpaare. Dann ist der durch Zerfall von Z-Atomen in der Sekunde entstehende Sättigungsstrom:

$$i=Ze(n_1C_1+n_2C_2)+Ze(n_1a+n_2).$$

Hierin bedeutet e die Größe des elektrischen Elementarquantums, a eine ganze Zahl (wahrscheinlich ist nach Regener (14) $a=2$), die angibt, wie viele Elementarquanten jedes α-Teilchen trägt. Für die β-Teile ist diese Zahl 1. Die Größe $Ze(n_1a+n_2)$ stellt die durch die α-Teile und die β-Teile selbst transportierte Elektrizitätsmenge dar.

Ist nun Z nicht die in der Sekunde zerfallende Anzahl Atome, sondern die in der Zeit δ zerfallende, d. h. in der Zeit, über die das Elektrometer vermöge seiner Trägheit die Schwankungen integriert (vergl. weiter unten), so ist

$$i=\frac{Ze}{\delta}\left[(n_1C_1+n_2C_2)+(n_1a+n_2)\right].$$

Wird dieses in Gleichung (1) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\bar{\varepsilon}=\sqrt{\frac{e[(n_1C_1+n_2C_2)+(n_1a+n_2)]}{i\delta}}. \tag{2}$$

*) Die γ-Strahlen sollen hier nicht berücksichtigt werden.

Diese Formel läßt sich für spezielle Fälle vereinfachen. Untersucht man einen einheitlichen radioaktiven Körper, der nur eine homogene Strahlenart aussendet, und bei dessen Zerfall von einem Atome auch nur ein Strahlenteilchen ausgesandt wird, wie es z. B. wahrscheinlich beim Radium F der Fall ist*), so erhält man für Radium F:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{e(C+a)}}{\sqrt{i\delta}}. \tag{3}$$

Die Konstante C ist von Rutherford (17) für die α-Teile von Radium im Zustande seiner Minimalaktivität bestimmt worden zu 86000, wobei allerdings die Voraussetzung zugrunde liegt, daß jedes α-Teilchen nur ein Elementarquantum trägt. Unter Berücksichtigung einer etwas größeren Reichweite der α-Strahlen von Radium F, 3,86 cm gegenüber 3,50 cm für die α-Partikel von Radium selbst (M. Levin (9)), muß man für Radium F etwa setzen $C = 94000$. Vernachlässigt man nun noch $e \cdot a$ gegenüber $e \cdot C$, was wegen der Größe von C gestattet ist, so erhält man für Radium F:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{94000 \cdot 3{,}4 \cdot 10^{-10}}}{\sqrt{i\delta}} = \frac{5{,}66 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\delta}} \tag{4}$$

Hieran**) sei jedoch noch folgende Bemerkung geknüpft. Rutherford hat wohl zuerst die Hypothese aufgestellt, daß die α-Partikel Heliumatome seien, welche zwei elektrische Elementarladungen tragen. Diese Hypothese ist durch die schönen Versuche von Regener (14) bestätigt worden, bei denen die α-Teile direkt durch ihre Szintillationswirkung gezählt wurden. Trägt aber ein α-Teil die Ladung $2e$, so wird die Rutherfordsche Konstante für Radium selbst 172000, und für Radium F angenähert

$$C = 188000.$$

Es ist wohl auch nicht zweckmäßig, den von Thomson (25) experimentell bestimmten Wert $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten zu verwenden. Viel genauer dürfte der Wert $e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ sein, den Planck (12) aus seinem Strahlungsgesetze berechnet hat und dem auch der von Regener (14) durch Szintillation experimentell gefundene Wert von $e = 4 \cdot 10^{-10}$ näher liegt. Denn nach Planck (13) fällt die Genauigkeit der berechneten Zahl e wesentlich mit derjenigen der

*) Die von dem $Ra\,F$ (nach der neuesten Bezeichnungsweise von Rutherford (19) $Ra\,G$ genannt) ausgehenden β-Teilchen von sehr geringer Geschwindigkeit seien vernachlässigt.

**) Der direkt beobachtete absolute Fehler ε ist immer $\varepsilon = i \cdot \bar{\varepsilon}$, also hier $\varepsilon = 5{,}66 \cdot 10^{-3} \sqrt{i\delta}$.

relativ sichersten Zahl, der Strahlungskonstante k, zusammen und übertrifft somit bei weitem alle bisherigen Bestimmungen der Größe e. Da ferner die zur Berechnung von e verwandten Formeln mit absoluter Genauigkeit gelten, so darf $e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten so lange als die exakteste Bestimmung angesehen werden, bis die zur Berechnung der universellen Konstanten k benutzten Werte der Strahlungskonstanten a und b durch neuere Messungen verbessert werden.*)

Unter Berücksichtigung dieser Umstände ergibt sich dann für Radium F die wahrscheinlichere Formel

$$\bar{\varepsilon} = \sqrt{\frac{188\,000 \cdot 4{,}69 \cdot 10^{-10}}{i\,\delta}} = \frac{8{,}82 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\,\delta}} \tag{5}$$

Bisher wurde angenommen, daß jedes Strahlteilchen C Gasionen erzeugt. Ist aber diese Zahl selbst ein Mittelwert, indem bald langsamere Partikel von geringerem, bald raschere von größerem Ionisierungsvermögen ausgesandt werden, so lagert sich über die Schwankungen der Zahl der ausgesandten Partikel auch noch die Schwankung der Zahl der von ihnen erzeugten Ionen, und die mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ wird größer. Auf diesen Punkt hat auch E. v. Schweidler (23) zuerst hingewiesen. Die hierdurch in Gleichung (5) hervorgerufene Änderung kann nur äußert gering sein, da die α-Strahlung von Radium F sehr homogen ist, wie alle bisherigen Versuche über ihre Absorption gezeigt haben.

Im vorstehenden glaubt der Referent alle wesentlichen Voraussetzungen der auf die Experimente anzuwendenden Schweidlerschen Formel gestreift zu haben.

IV. Beobachtung der Erscheinung.

Daß man die Schweidlerschen Schwankungen nur bei einer Kompensationsmethode beobachtet hat, findet seinen Grund darin, daß die Schwankungen selbst nur einen geringen Bruchteil des Mittelwertes der Strahlung betragen. So ist z. B. bei einem Radium-F-Präparate, das bei vollständiger Absorption seiner α-Strahlen in Luft einen Ionisationsstrom von 2,02 statischen Einheiten oder $6{,}73 \cdot 10^{-10}$ Ampere ergibt, die mittlere Schwankung, gemessen mit einem aperiodisch ge-

*) Es liegt gar kein Grund vor, den Planckschen Wert etwa deswegen nicht zu nehmen, weil er sich auf das strahlende Elektron bezieht. Nimmt man einmal die Atomstruktur der Elektrizität als richtig an, so muß der Wert des Elementarquantums überall der gleiche sein, also auch hier bei den Gasionen.

machten Dolezalek-Elektrometer, nur 0,076 Proz. des Mittelwertes des Ionisationsstromes (Meyer und Regener (10)). Hieraus geht hervor, daß eine derartige Schwankung sich der Beobachtung vollkommen entzieht, wenn man die Ionisation vermittels einer Auflademethode mißt.

Als erster hat wohl H. L. Bronson (2) die Erscheinung der Schwankungen der radioaktiven Strahlung beobachtet. Er fand nämlich bei der Verwendung seines radioaktiven Luftwiderstandes bei der „Methode der konstanten Ausschläge“ zur Messung der Ionisationsströme von radioaktiven Substanzen (20), daß die Elektrometernadel nicht ruhig in der abgelenkten Stellung verblieb, sondern noch kleine unregelmäßige Schwankungen ausführte. Da er auf das sorgfältigste Luftströmungen sowie elektrostatische Störungen ausschloß, kam Bronson schon zu dem Schlusse: „The most probable explanation seems to be that it is due to exceedingly small and rapid changes in the ionisation current itself.“

Die Schweidlersche Beziehung $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{Z}}$ versuchte als erster K. W. Fritz Kohlrausch (8) zu verifizieren. Er verwandte zur Prüfung eine Differentialmethode. Zwei Messingkästen waren mit den Enden einer Akkumulatorenbatterie verbunden, deren Mitte geerdet war. Auf den Böden der Kästen befanden sich zwei nahezu gleich starke Poloniumpräparate. In die Kästen ragten Elektroden hinein, die untereinander und mit dem einen Quadrantenpaare eines Dolezalek-Elektrometers verbunden waren. Da die Poloniumpräparate nicht gleich stark waren, zeigte das Elektrometer langsame Aufladung an. Die Aufladung, die das Elektrometer in einer Minute erfuhr, war nun bei verschiedenen Beobachtungen ganz verschieden, damit Schwankungen der Strahlung der Poloniumpräparate in den Messingkästen anzeigend. Aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen rechnet Hr. Kohlrausch die mittlere Abweichung nach der bekannten Formel $\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}}$ aus. Bezeichnet*) man nun die Schwankungen der beiden Poloniumpräparate mit ε_1 und ε_2, so ergibt sich durch eine einfache Rechnung, daß die beobachtete Schwankung ε ist:

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1{}^2 + \varepsilon_2{}^2}$$

*) Die Schwankungen der Ionisation, ausgedrückt in Prozenten der mittleren Gesamtionisation, werden mit ε bezeichnet, die Absolutwerte der Schwankungen mit ε.

oder bei vollkommen gleichen Präparaten mit je der Schwankung ε':

$$\varepsilon = \varepsilon' \sqrt{2}.$$

Herr Kohlrausch zeigt, daß die mittlere Schwankung der Strahlung der Poloniumpräparate von der an die Messingkästen angelegten Spannung in der Weise abhängig ist, daß die Schwankungen am kleinsten ausfallen bei der kleinsten an die Kästen angelegten Spannung, um bei höheren Spannungen einem Grenzwerte zuzustreben. Das Aussehen der Kurve, die die Abhängigkeit der Schwankungen von der Spannung wiedergibt, ist also das gleiche, welches die Abhängigkeit des durch die Kästen fließenden Stromes von der Spannung zeigt.

Bei dem Vergleich zwischen Theorie und Experiment findet Herr Kohlrausch keine numerische Übereinstimmung. Es ergab sich, daß die gemessenen Schwankungen zwar in der Größenordnung mit den berechneten übereinstimmten, im allgemeinen aber höher als diese waren. Das liegt wohl zum größten Teile daran, daß Herr Kohlrausch Gleichung (4) inkorrekt angewandt hat. Diese gilt nämlich nur für den Fall des Sättigungsstromes, zu variieren ist die Anzahl der pro Sekunde zerfallenden Atome. Herr Kohlrausch mißt aber meistens bei solchen Werten der angelegten Spannung, bei denen keine Sättigung vorhanden ist. Die Zahl Z läßt er konstant. Weiterhin rechnet er mit der Konstanten $C = 8 \cdot 10^4$, die für Radium selbst gilt, während er als radioaktive Strahlungsquelle RaF verwendet. Hier hat aber, wie oben bemerkt, C mindestens den Wert $9{,}4 \cdot 10^4$, wahrscheinlich ist jedoch $C = 18{,}8 \cdot 10^4$. Ferner ist bei den Versuchen nicht darauf geachtet worden, daß die α-Teile alle vollständig in den Ionisierungskammern absorbiert wurden, so daß es überhaupt illusorisch ist, mit einem bestimmten C zu rechnen. Bedenkt man nun noch, daß nach der Angabe von Kohlrausch die Bestimmung der Elektrometerkapazität unsicher ist, und daß die Beobachtungsfehler den eigentlichen Wert von ε vergrößern, so glaube ich nicht, dem Schlusse Kohlrauschs beistimmen zu müssen, wenn er sagt: „Immerhin aber macht der Größenunterschied zwischen diesen beiden Werten (beobachtet und berechnet) die Annahme wahrscheinlich, daß noch eine zweite Schwankung von anderer Ursache als der bisher angenommenen über die betrachtete Streuung gelagert ist und so den zu erwartenden mittleren Fehler ε vergrößert."

Man kann aber nun versuchen, den Einfluß der bei Herrn Kohlrausch vorhandenen Rekombination der Ionen zu beseitigen. Zu diesem Zwecke sind aus seinen beiden Kurven (der ε-Spannungs- und der i-Spannungskurve) graphisch die zu gleichen Spannungen V ge-

hörenden Werte von ε und i entnommen und in der folgenden Tabelle 1 eingetragen. Aus diesen Werten ist dann die prozentische Schwankung $\overline{\varepsilon_1} = \frac{\varepsilon}{i}$ berechnet und in der letzten Kolumne aufgeführt*). (Die Werte $\overline{\varepsilon_1}$ sind nur proportional den wirklichen Werten der prozentischen Schwankungen, bei denen ε in Stromeinheiten ausgedrückt und noch mit $\frac{1}{\sqrt{2}}$ multipliziert werden müßte. Letzteres deshalb, weil sich die Werte von i auf eine Ionisationskammer, die von ε aber auf beide zusammen beziehen.)

Tabelle 1.

V	ε	i	$\overline{\varepsilon_1}$
10 Volt	5,06 mm der Skala	$1{,}07 \cdot 10^{-10}$ Ampere	4,7
20	9,03	1,50	6,0
30	12,4	1,78	7,0
40	15,0	1,87	8,0
80	22,5	2,00	11,3
120	25,4	2,07	12,5
160	26,8	2,12	12,6
200	27,2	2,17	12,5
280	28,0	2,25	12,4
300	28,0	2,28	12,2

Falls nun hier nur der reine Einfluß von Rekombination vorhanden wäre, müßte ε proportional i sein. Denn wenn der Strom halb gesättigt ist, wird die Hälfte der von jedem α-Teilchen gebildeten Ionen durch Rekombination verloren gehen, d. h. der beobachtete Wert von ε muß auch die Hälfte des bei der Sättigung vorhandenen betragen. Die prozentische Schwankung $\overline{\varepsilon_1}$ aber sollte konstant sein, da ja Z nicht geändert wird. Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, ist das nicht der Fall, die Schwankungen nehmen vielmehr schneller ab als der Strom, besonders bei kleinem i. Welchem Einflusse dieses zuzuschreiben ist, läßt sich nicht sagen. Es wäre interessant zu untersuchen, ob diese Abnahme von ε oder $\overline{\varepsilon_1}$ wirklich reell, oder aber in der Versuchsanordnung begründet ist.

Neuerdings wurden dann die Schweidlerschen Schwankungen an

*) Diese graphisch entnommenen Werte von ε und i sind naturgemäß nicht sehr genau, doch genügen sie für das Folgende.

Radium F von Edgar Meyer und Erich Regener (10) zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht. (Vortrag gehalten vor der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 13. Dezember 1907.) Die Verfasser messen vermittels der Bronsonschen Methode die konstanten Ausschläge (20), indem sie den mittleren Ionisationsstrom durch Anlegen einer passenden Spannung an das zweite Quadrantenpaar des Elektrometers kompensieren. Dabei wurde durch besondere Schaltung dafür gesorgt, daß die Empfindlichkeit des Elektrometers, die 2000—3000 Skalenteile pro Volt betrug, konstant blieb. Dieses war notwendig, da die Kompensationsspannungen in vielen Fällen so hoch waren, daß sie nicht mehr gegen die Nadelspannung vernachlässigt werden konnten. Die bei dieser Schaltung dann übrigbleibenden Stromstöße wurden beobachtet und aus ihnen die Schwankungen, d. h. die mittlere Abweichung vom Mittel, nach der bekannten Formel

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}}$$

berechnet. Vor allen Dingen achteten die Verfasser darauf, daß alle*) α-Teilchen in der Ionisierungskammer ganz absorbiert wurden, so daß man mit einem wohldefinierten Werte von C rechnen kann. Dieses wird durch eine eigenartige Ionisationskammer erreicht, die eine halbkugelförmige Elektrode von genügendem Radius besitzt. Die Versuche werden nur bei Sättigungsstrom angestellt (soweit man bei α-Strahlenionisation wegen der von Bragg und Kleeman (1 und 7) beobachteten „Initial Recombination" von vollkommenem Sättigungsstrome reden kann). Dadurch, daß in dem „Bronsonwiderstande" viel stärkere Präparate als in der Ionisierungskammer liegen, ist es erreicht, daß die Schwankungen der radioaktiven Präparate im Bronsonwiderstande nahezu zu vernachlässigen sind (vergl. weiter unten).

Zur Prüfung der Schweidlerschen Beziehung $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{Z}}$ wurde in folgender Weise verfahren. Das Poloniumpräparat wurde mit Blenden aus Messingblech abwechselnd bedeckt. Dadurch trat von demselben Präparat nur ein Bruchteil der zerfallenden Atome in Wirksamkeit, man konnte also Z variieren und die Abhängigkeit der mittleren Schwankung davon feststellen. Die folgende Tabelle 2 gibt die mit

*) Das verwandte RaF befand sich auf einer Cu-Platte. Die nach der Cu-Seite ausgesandten α-Teilchen kommen also nicht zur Beobachtung. Wie eine einfache Rechnung zeigt, wird aber dadurch die Schweidlersche Formel nicht modifiziert.

einem wenig gedämpften Dolezalek-Elektrometer erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

Blenden-durchmesser in mm	i stat.	$\bar{\varepsilon}$ Schwankung Proz.	$\bar{\varepsilon}\sqrt{i}\cdot 10^2$	ε Schwankung in Strom (stat.)
6,1	0,04	1,28	25,6	0,0005
12,5	0,22	0,57	26,7	0,0013
18,4	0,58	0,38	29,2	0,0023
24,0	1,14	0,29	30,4	0,0033
30,1	2,02	0,23	33,1	0,0048
36,1	3,25	0,20	35,1 .	0,0065
40,0	4,25	0,16	33,0	0,0070

Die zweite Reihe gibt die (Sättigungs-)Ströme (in statischen Einheiten), die bei diesen Blenden durch die Ionisationszelle flossen. Dieselben wurden bei der Blende mit dem Durchmesser 40,0 mm galvanometrisch gemessen, bei den übrigen Blenden aus der Kompensationsspannung und dem Bronsonwiderstande berechnet. Der Strom bei kleinster Blende entspricht ungefähr 1000, der bei unbedecktem Präparat ungefähr 100000 in der Sekunde zerfallenden Atomen. Die dritte Reihe gibt die mittlere prozentische Schwankung, die für jede Blende aus zwei bis drei Beobachtungsreihen von je 8 Min. erhalten wurde (etwa 200 Umkehrpunkte). Nach der Schweidlerschen Theorie soll $\bar{\varepsilon}\sqrt{Z}$, oder, da Z proportional dem Sättigungsstrome i ist, $\bar{\varepsilon}\cdot\sqrt{i}$ konstant sein. Wie aus der vierten Reihe ersichtlich, ist dies ziemlich gut der Fall. Es ist am einwandfreiesten auf diese Weise die Gültigkeit der Theorie zu prüfen. Bei der theoretischen Berechnung der Werte von $\bar{\varepsilon}$ nach der benutzten Gleichung (4) ergibt sich nämlich eine Schwierigkeit dadurch, daß der Wert von δ von den Verfassern nicht bestimmt werden konnte. Über den Wert δ wird weiter unten noch Genaueres gesagt werden. Der noch vorhandene Gang in der vierten Reihe erklärt sich aus Versuchsfehlern. Zu diesen gehört unter anderen der Einfluß des Bronsonwiderstandes, in dem sich ja Poloniumpräparate, die auch Schwankungen zeigten, befanden. Diese Schwankungen kommen aber nur in sehr geringem Maße mit zur Beobachtung, da der Bronsonwiderstand bei Spannungen gebraucht wurde, die sehr weit von denen, bei welchen Sättigungsstrom fließt, entfernt waren. Denn auf einen solchen Fall beziehen sich die Messungen des Herrn

Kohlrausch, die zeigen, daß die beobachteten Schwankungen bei einem Präparate viel schneller abnehmen als der Ionisationsstrom bei Verringerung des an die Kammern angelegten Potentials. Unter Benutzung dieser Beobachtung*) konnten die Verfasser mit der **Kohlrausch**schen Formel $\varepsilon^2 = \varepsilon_1{}^2 + \varepsilon_2{}^2$ ausrechnen, daß die Schwankungen des Bronsonwiderstandes diejenigen des untersuchten Präparates bei der größten Blende, wo der Fehler am größten ist, nur um einige Prozente vergrößern. Bei kleineren Blenden kamen die Schwankungen des Bronsonwiderstandes gar nicht in Betracht. Eine zweite Fehlerquelle wird durch kleine Änderungen der Kompensationsspannung hervorgerufen. Es werden dadurch die beobachteten Schwankungen scheinbar vergrößert, und zwar kommt dieser Fehler bei den größten Blenden

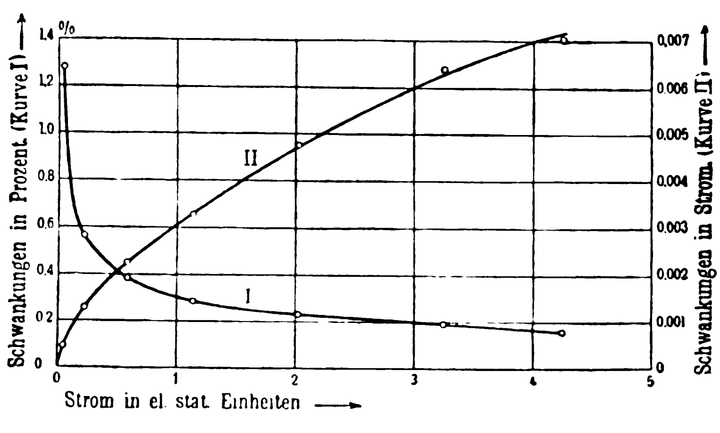


Fig. 2.

wieder am meisten in Betracht, so daß auch hierdurch der Wert der Konstanten mit zunehmender Blendenöffnung wächst. In der letzten Spalte der obigen Tabelle sind noch die Absolutwerte der mittleren Schwankungen in Strom, wie sie wirklich auftraten, angegeben. Dieselben sind gleichzeitig mit den prozentischen Schwankungen in den Kurven Fig. 2 (I prozentische Schwankung, II absolute Schwankung) in Abhängigkeit von dem Sättigungsstrome i wiedergegeben. Es ist aus diesen Kurven zu ersehen, daß die prozentischen Schwankungen am größten bei kleinster Blende, die absoluten am größten bei unbedecktem Präparat sind. Da also die absoluten Schwankungen bei starken Prä-

*) Die Poloniumpräparate im Bronsonwiderstande waren 12mal stärker als das Präparat in der Ionisationskammer.

paraten am größten sind, so werden sie sich bei diesen, besonders wenn man eine Kompensationsmethode anwendet, am leichtesten beobachten lassen.

Meyer und Regener haben auch versucht, die Schwankungen nach Gleichung (4) voraus zu berechnen. Dabei ist folgendes zu beachten. Die Zeit δ ist offenbar die Zeit, über die die Elektrometernadel die Schwankungen vermöge ihrer Trägheit integriert. Hat man eine aperiodische Elektrometernadel, so kann für diese Zeit höchstens die Schwingungsdauer der Nadel in Betracht kommen. Betrachtet man nämlich den Ausschlag der Elektrometernadel zu einer gewissen Zeit t_1, so wird ein Impuls, den die Elektrometernadel zu einer Zeit erhalten hat, die zeitlich weiter zurückliegt als eine ganze Schwingung der Nadel, ohne Einfluß auf den Ausschlag der Nadel zu der Zeit t_1 bleiben. Die Elektrometernadel integriert aber nicht gleichmäßig über die Zeit ihrer Schwingungsdauer, da, wie man leicht sieht, die Impulse, die die Elektrometernadel eine halbe Schwingungsdauer früher empfangen hat, am meisten Einfluß auf den Ausschlag zu der Zeit t_1 haben.

Es gelang den Verfassern nicht, δ exakt experimentell oder theoretisch zu bestimmen. Sie setzen daher für δ die ganze Schwingungsdauer der Elektrometernadel ein und erhalten so, da δ sicher kleiner ist, für die prozentische Schwankung einen unteren Grenzwert. Es ist aber selbstverständlich, daß zu einer derartigen Berechnung das Elektrometer aperiodisch sein muß. Ist das nicht der Fall, so kann man nicht die Schwingungsdauer der Nadel als Grenzwert für die Integrationszeit einsetzen. Aus diesen Gründen haben Meyer und Regener auch die Messungen mit einem vollkommen aperiodischen Dolezalek-Elektrometer ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3.

Blenden-durchmesser in mm	i (stat.Einh.)	$\bar{\varepsilon}$ in Proz.	$\bar{\varepsilon}\sqrt{i}\cdot 10^3$	$\bar{\varepsilon} = \frac{5{,}66\cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\delta}}$	$\bar{\varepsilon} = \frac{8{,}82\cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\delta}}$
18,4	0,45	0,144	97	0,103	0,161
24,0	0,84	0,113	104	0,075	0,117
30,1	1,37	0,037	102	0,059	0,092
36,1	2,02	0,076	108	0,049	0,076

Die in Spalte 4 angegebenen Werte von $\bar{\varepsilon}\cdot\sqrt{i}$ zeigen wieder gute Konstanz und beweisen die Gültigkeit der Schweidlerschen Beziehung.

In Spalte 5 sind die von den Verfassern nach Gleichung (4) berechneten Werte von $\bar{\varepsilon}$ angegeben, in Spalte 6 habe ich die nach der wahrscheinlicheren Formel (5) berechneten Werte von $\bar{\varepsilon}$ hinzugefügt.

Wie aus Spalte 3 und 5 ersichtlich, sind die beobachteten Werte nur verhältnismäßig wenig größer als die berechneten, bei denen für δ die ganze Schwingungsdauer der Nadel (67″) eingesetzt wurde. Da in Wirklichkeit für δ ein Bruchteil dieser Zeit einzusetzen ist, so werden dann wahrscheinlich die berechneten Werte größer ausfallen als die beobachteten. Aber auch dies würde noch in Einklang mit den beobachteten Werten stehen, denn, wie im folgenden gezeigt werden wird, sind die beobachteten Werte wegen der Kapazität des Elektrometers zu klein gefunden worden. Aus diesen Gründen ist auch die sehr gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten Werten (Spalte 3) und den nach Gleichung (5) berechneten (Spalte 6) wohl zufällig und ihr kein Gewicht zuzulegen.

Um den Einfluß der Kapazität auf die Schwankungen zu untersuchen, haben Meyer und Regener auch noch die Schwankungen mit einem Goldblattelektrometer nach Hankel beobachtet, das eine sehr kleine Kapazität besaß. Die Kapazität desselben wurde dann dadurch vergrößert, daß zu dem Hankel-Elektrometer noch die Kapazität des Dolezalek-Elektrometers hinzugeschaltet wurde, das schätzungsweise eine sechs- bis zehnfach so große Kapazität besaß. Es ergab sich, daß, wenn die Schwankungen an dem Hankel-Elektrometer allein beobachtet wurden, sie fast doppelt so groß ausfielen, als wenn mit dem Hankel-Elektrometer noch die Kapazität des Dolezalek-Elektrometers verbunden war. Die Beobachtungen mit dem aperiodischen Dolezalek-Elektrometer sind infolge dieses Resultates auch um 50 Proz. zu vergrößern, um noch mehr, wenn auf die Kapazität 0 extrapoliert werden würde. Dieser Einfluß der Kapazität auf die Größe der beobachteten Schwankungen ist zusammengesetzterer Natur. Es kann erstens die Aufladezeit des Elektrometers gegenüber der Zeit zwischen zwei Schwankungsimpulsen in Betracht kommen. Die beobachteten Schwankungen werden dann zu klein ausfallen. Ferner ist eine gewisse Elektrizitätsmenge zum Laden und Entladen der Elektrometerkapazität nötig, die dem durch den Bronsonwiderstand fließenden, einer Schwankung entsprechenden Strome verloren geht. (Auch die Schnelligkeit des Ausgleiches der Spannungen durch den Bronsonwiderstand kann in Betracht kommen.) Welcher von diesen Faktoren den von den Verfassern beobachteten Einfluß der Kapazität vorwiegend bewirkt hat, läßt sich

vorläufig nicht entscheiden. Vielleicht geben weitere noch nicht abgeschlossene Versuche von Regener darüber Aufschluß.

Das Resultat der Untersuchung von Meyer und Regener läßt sich wohl folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es ist die Schweidlersche Beziehung zum erstenmal als gültig erwiesen worden, und zwar in einem Bereiche der Strahlungsintensität bei *RaF* von 1 : 100.

2. Ferner wurde nachgewiesen, wenn auch nur qualitativ, daß Radiumbromid, das mit einer Glimmerplatte bedeckt war, so daß nur

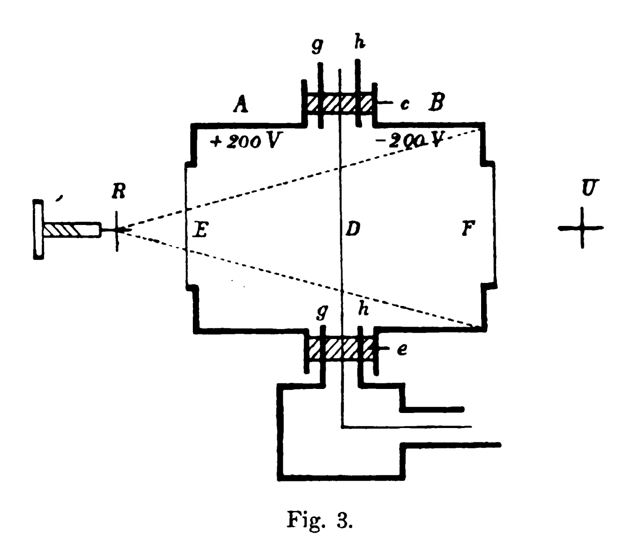


Fig. 3.

β- und γ-Strahlen zur Wirksamkeit gelangen konnten, ebenfalls diese Schweidlerschen Schwankungen in seiner radioaktiven Strahlung zeigt.

3. Eine numerische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gelang nicht, weil die erforderlichen Korrektionen nicht genau bestimmt werden konnten. In der Größenordnung jedoch stimmen die beobachteten und die berechneten Werte überein.

Kurz nach der Veröffentlichung der Arbeit von Meyer und Regener erschien eine Arbeit von Hans Geiger (6), die dasselbe Thema behandelte. (Im Aprilheft des Phil. Mag. 1908.) Herr Geiger stellt in dieser Arbeit einen sehr wichtigen Versuch an, der eindeutig beweist, daß die Schwankungen wirkliche Schwankungen der radioaktiven

Strahlung sind und keinem sekundären Effekte zugeschrieben werden können. Die Anordnung ist folgende (vergl. Fig. 3):

Zwei Ionisationskammern A und B waren so angeordnet, wie es Fig. 3 zeigt. Zwischen denselben und isoliert von ihnen durch die Ebonitpfropfen e, c und die Schutzringe g und h war ein Stück *Al*-Folie D befestigt, das mit einem Dolezalek-Elektrometer verbunden war. Die Kammern A und B sind bei E und F durch *Al*-Folie geschlossen, sie sind mit den beiden Polen einer Batterie von 400 Volt verbunden, deren mittlerer Punkt geerdet ist. Nun wurde von R aus ein α-Strahlbündel durch beide Kammern hindurchgesandt, und da in Wirklichkeit B etwas größer wie A ist, konnte es leicht erreicht werden, daß die beiden Ionisationsströme gleich stark waren. In diesem Falle sollten die Schwankungen verschwinden, da ja jedes ausgesandte α-Teilchen in beide Kammern hineingelangt.

Das angestellte Experiment zeigte jedoch kein vollkommenes Verschwinden der Schwankungen. Der Effekt war aber viel kleiner, als wenn Ionisationsströme von derselben Intensität durch zwei verschiedene Strahlungsquellen R und U hervorgerufen wurden, wobei R nur in A, dagegen U nur in B ionisieren konnte. Herr Geiger schiebt das nicht vollständige Verschwinden von Schwankungen der unregelmäßigen Dicke von D zu, indem die einzelnen α-Teilchen, je nachdem sie eine dickere oder dünnere Stelle von D treffen, in B weniger oder mehr ionisieren. Nach des Referenten Meinung kommt aber wohl noch ein anderer Umstand hinzu. Die beschriebene Versuchsanordnung kann nur dann eine vollständige Beseitigung der Schwankungen herbeiführen, wenn neben einer ganz gleichmäßigen Dicke von D auch nur parallele α-Strahlen einfallen. Denn hat man, wie in dem Geigerschen Versuch, einen Strahlenkegel, so erzeugt ein α-Teilchen, das sich auf einem äußeren Begrenzungsstrahle bewegt, ein anderes Verhältnis der Ionisationen in A und B als etwa ein Zentralstrahl; fällt aber einmal der eine Strahl fort, dann der andere, so müssen noch Schwankungen auftreten. Dieses wäre aber nicht der Fall, gleichmäßige Dicke von D vorausgesetzt, wenn man dafür Sorge trägt, daß jedes α-Teilchen in jeder Kammer die gleiche Anzahl Gasionen erzeugt.

Zur Untersuchung der Schweidlerschen Beziehung verwendet Herr Geiger eine ganz ähnliche Versuchsanordnung wie Kohlrausch. Der Hauptunterschied besteht darin, daß die beiden radioaktiven Präparate außerhalb der Ionisationskammern angebracht sind und durch *Al*-Folie Fenster in dieselben einstrahlen. Ferner werden an Stelle von *RaF* Drähte verwandt, die Radiumemanation ausgesetzt waren, so daß also

in der Hauptsache Radium C strahlte. Ebenfalls wurden auch Versuche mit den β-Strahlen von Radiumbromid (5 mg-Präparat) angestellt. Es war immer dafür gesorgt, daß Sättigungsstrom vorhanden war.

Die Versuchsergebnisse sind folgende: Ein Vergleich der Größe der Schwankungen für die α- und β-Teile, in jedem Falle gemessen bei gleicher Intensität der Sättigungsströme, zeigt, daß die Schwankungen bei β-Strahlung bedeutend kleiner sind als bei α-Strahlung*). (Zahlen werden darüber nicht angegeben.) Dieses Ergebnis leitet Geiger auch aus der Theorie ab. In Gleichung (3) ist nämlich die Konstante C für beide Fälle verschieden, und zwar beträgt sie für die β-Teile nach den Messungen von Durack (3) für die vorliegende Dichte der Luft und die Gefäßdimensionen berechnet etwa 3000. Für die α-Teile von RaC nimmt Herr Geiger näherungsweise den Wert $C = 80000$ (vergl. weiter unten). Es gilt dann nach Gleichung (3) unter Verlässigung von a gegenüber C:

$$\text{für } \alpha\text{-Strahlung } \bar{\varepsilon}_\alpha = \frac{\sqrt{80000}\, e}{\sqrt{i\,\delta}}$$

$$\text{für } \beta\text{-Strahlung } \bar{\varepsilon}_\beta = \frac{\sqrt{3000}\, e}{\sqrt{i\,\delta}}$$

Da in den Versuchen von Geiger die beiden Ströme gleich waren und in beiden Fällen mit demselben Elektrometer gemessen wurde, also auch δ dasselbe blieb, so ergibt sich angenähert:

$$\frac{\bar{\varepsilon}_\alpha}{\bar{\varepsilon}_\beta} = \sqrt{25} = 5,$$

d. h. die Schwankungen bei α-Strahlung sind etwa 5mal so groß wie bei β-Strahlung. Das experimentell gefundene Resultat ist also nach der Theorie zu erwarten.

Herr Geiger untersucht ferner noch die Größe der Schwankungen als Funktion der Intensität der Strahlung, also von Z, wobei die Intensität im Verhältnis von etwa 1 : 50 geändert wird. Die Resultate, die mit einem nicht vollständig aperiodischen Elektrometer erhalten wurden, sind in Tabelle 4 nach Geiger gegeben:

---

*) Die Tatsache, daß die Schwankungen bei β-Strahlung sehr viel kleiner sind als die bei gleicher α-Strahlung („gleich" bedeutet: bei gleicher in Luft erzeugten Ionisation), beweist ebenfalls, unabhängig von einer Theorie, daß die Schwankungen bei α-Strahlung wirklich der unregelmäßigen Strahlung und keinem sekundären Effekte zuzuschreiben sind.

Tabelle 4.

Intensität der Strahlung*)	ε**) beobachtet	berechnet
4500	5,4	6,4
2700	4,4	4,9
1100	2,9	3,1
500	2,1	2,1
100	1,3	0,9

Herr Geiger sagt selbst bei der Besprechung der Tabelle 4: „Die Übereinstimmung ist eine bessere, als man sie unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen erwarten sollte.“ Hierin stimme ich ihm vollkommen bei und glaube, daß auf diese numerische Übereinstimmung kein Wert zu legen, sondern daß sie eine mehr zufällige ist. Nach der Schweidlerschen Theorie muß ja $\frac{\varepsilon}{\sqrt{i}}$ $\left(\text{oder } \overline{\varepsilon}\sqrt{i}\right)$ konstant sein, und es ist übersichtlicher in dieser Weise, wie es auch Meyer und Regener getan haben, die Theorie zu prüfen. In der Tabelle 5 sind diese Werte aus den Daten von Geiger berechnet.

Tabelle 5.

Sättigungsströme i	$\frac{\varepsilon}{\sqrt{i}} \cdot 10^3$
4500	81
2700	85
1100	87
500	94
100	130

Jetzt sieht man, daß nicht unbedeutende Abweichungen vorhanden sind, der Wert von $\frac{\varepsilon}{\sqrt{i}}$ steigt mit abnehmendem i. Diese Abweichungen sind größer wie die in der Arbeit von Meyer und Regener und zeigen den umgekehrten Gang. Nach der Ansicht des Referenten sind diese Abweichungen nicht reell, sondern Versuchsfehlern zuzuschreiben,

*) Die Sättigungsströme sind mit der Auflademethode gemessen. Die Zahlen sind proportional den Sättigungsströmen und bedeuten Skalenteile Ausschlag pro Minute.

**) ε ist in Skalenteilen ausgedrückt.

und ist auch durch Herrn Geiger die Gültigkeit der Schweidlerschen Theorie erwiesen worden.

Für die Behauptung, daß die gute numerische Übereinstimmung der Werte des Herrn Geiger in der Tabelle 4 mehr eine zufällige ist, möchte der Referent folgende Gründe anführen:

1. Herr Geiger verwendet bei der Berechnung $C = 80000$, eine Zahl, die für Radium selbst gilt (17) und nach den neuen Untersuchungen von Regener (14) wahrscheinlich 160000 ist. Da aber die von Geiger verwandte Strahlung zum größten Teile von Radium C herrührt, so ist für diese Konstante noch eine bedeutend größere Zahl, entsprechend der größeren Reichweite der α-Strahlen, zu nehmen.
2. Radium C sendet auch β-Strahlen aus, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt sind. (Dies macht weniger aus.)
3. Zum Teil werden die α-Strahlen auch schon außerhalb der Ionisationskammern in der Luft absorbiert, und ferner findet
4. Absorption in den Aluminiumfenstern statt. Wegen 3. und 4. müßte die Konstante für die α-Teilchen von RaC, wie sie in die Rechnung einzugehen hat, verkleinert werden.
5. Es ist nicht darauf geachtet worden, daß alle α-Strahlen ganz absorbiert werden. Die von jedem α-Teilchen in dem Versuch wirklich gebildete und zur Beobachtung gelangende Anzahl Gasionen ist daher nicht dieselbe für alle α-Teile.
6. Das zur Messung verwandte Elektrometer war nicht vollkommen aperiodisch.

Einige dieser Vernachlässigungen wirken auf das Resultat in entgegengesetztem Sinne ein, und es kann möglich sein, daß sich gerade alles aufgehoben hat. Doch glaube ich, durch diese Gründe meine obige Behauptung bewiesen zu haben.

Im folgenden soll noch über zwei neue Anordnungen berichtet werden, mit denen man die Schweidlerschen Schwankungen beobachten kann. Bis jetzt sind nur die Methoden veröffentlicht worden, Versuche damit sind angekündigt, stehen aber zurzeit noch aus. Beide Methoden verfolgen den Zweck, direkt die von einem α-Strahlenpräparate ausgehenden α-Teilchen zu zählen. Sie wurden beide fast zur gleichen Zeit publiziert.

Die eine Anordnung von E. Rutherford und H. Geiger wurde zuerst kurz von Rutherford in einer Rede erwähnt, die er am 31. Januar 1908 vor der Royal Institution hielt (19). Ausführlicher wurde darüber in einem Vortrage von E. Rutherford und H. Geiger

(22) berichtet, der vor der Manchester Philosophical Society am 11. Februar 1908 gehalten wurde.

Der Gedankengang ist folgender: Die von einem einzelnen α-Teilchen in Luft gebildete Ionenmenge könnte zwar schon mit den heutigen empfindlichen Apparaten gemessen werden, doch dürfte die Genauigkeit der Messung wegen der sehr kleinen Elektrizitätsmenge zu gering werden. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, haben die Verfasser eine solche Anordnung getroffen, daß die Ionisation eines jeden α-Teilchens mehrere tausendmal automatisch vergrößert wird und es nun leicht möglich ist, den elektrischen Effekt mit einem gewöhnlichen Elektrometer $\left(\text{Empfindlichkeit } 300 \frac{\text{Skalenteile}}{\text{Volt}}\right)$ zu messen. Sie benutzen dazu die von Townsend (27 und 28) entdeckte Erscheinung der Ionisation durch Stoßwirkung. Ein dünnes Bündel von α-Strahlen (6—10 α-Teilchen pro Minute) gelangt durch eine feine Öffnung in einen Zylinderkondensator, der bis zu einem Drucke von 2—3 cm *Hg* ausgepumpt ist. Die an den Elektroden anliegende Spannung erreicht nahe das Funkenpotential. Unter diesen Umständen erzeugt jedes einzelne α-Teilchen eine sehr große Menge von Gasionen, die sich an einem plötzlichen, großen Ausschlage des Elektrometers bemerkbar machen. Indem man die Anzahl der Ausschläge pro Minute zählt, bekommt man die mittlere Anzahl der pro Minute durch die Öffnung eintretenden α-Teile. Vorläufige Versuche haben schon gezeigt, daß die auf diese Weise beobachtete Anzahl von α-Teilen der Größenordnung nach mit der Zahl übereinstimmt, die Rutherford früher (16) für die von einem Gramm Radium ausgesandten α-Teile berechnet hatte*).

Es hat sich nun gezeigt, und in diesem Punkte steht die besprochene Arbeit mit diesem Berichte in Beziehung, daß die Aussendung der α-Teile, die von einer „konstanten" Strahlungsquelle ausgehen, in unregelmäßigen Zeitintervallen erfolgt. Diese Zeitintervalle zwischen dem Eintritt von aufeinander folgenden α-Partikeln in den Kondensator wurden über einen langen Zeitraum beobachtet, und die Resultate zeigen, daß die Verteilung der α-Teilchen in der Zeit ein ähnliches Gesetz befolgt, wie die Geschwindigkeitsverteilung der Molekel in einem Gase**.) Weitere Versuche sind in Angriff genommen, um

*) Es gelang auch einfach, mit dieser Methode die Abklingung der Radioaktivität von Radium *C* und Aktinium *B* zu beobachten.

**) Die Schweidlersche Formel ist die Folge einer solchen Verteilung.

diese Verteilungskurve so genau zu erhalten, daß ein Vergleich mit der mathematischen Theorie möglich ist.

Diese außerordentlich elegante Methode von Rutherford und Geiger kann sicherlich noch mit dem größten Erfolge bei dem behandelten Probleme verwandt werden. Denn es kommen hier wohl nicht die Schwierigkeiten in Betracht, durch die Meyer und Regener keine numerische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erhalten konnten. Die Methode gibt nämlich ohne weiteres exakt die Schweidlersche Schwankung, d. h. hier, die mittlere Abweichung von der im Mittel pro Sekunde stattfindenden Anzahl Elektrometerstöße (unabhängig von deren Größe); denn wenn die Anzahl Z nur 6—10 pro Minute beträgt, so sollte es leicht möglich sein, sich von der Integrationszeit des Elektrometers sowie von dessen Kapazität vollkommen frei zu machen.

Die zweite neue Methode wurde von Erich Regener (14) angegeben und am 7. Februar 1908 vor der Deutschen Physikalischen

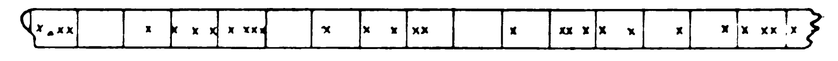


Fig. 4.

Gesellschaft vorgetragen. Regener hat nachgewiesen, daß die Anzahl der bei der Szintillation von α-Strahlen auf Sidotblende erzeugten Lichtblitze identisch ist mit der Anzahl der ausgesandten α-Teilchen, unter der Annahme, daß jedes α-Teilchen von *RaF* in Luft von Atmosphärendruck etwa 188000 Ionenpaare erzeugt. Infolge der Schweidlerschen Schwankungen ist nun die Zahl der pro Sekunde aufblitzenden Lichtpunkte sehr verschieden und es lassen sich leicht dadurch die Schwankungen messen. Regener hat das in der Weise gemacht, daß er vermittels eines Morseapparates jeden Lichtblitz notierte und gleichzeitig mit einem Pendel die einzelnen Zeitabschnitte auf dem Morsestreifen markieren ließ. Herr Regener hat hierüber ebenfalls noch keine Versuche veröffentlicht, doch verdanke ich ihm einen solchen Morsestreifen, von dem ein Stück in Fig. 4 dargestellt ist. Die Zeitabschnitte (1.″94) sind als vertikale Striche gezeichnet, die Lichtblitze als Kreuze. Die Figur zeigt deutlich, wie unregelmäßig die einzelnen α-Teile pro Zeiteinheit ausgesandt werden.

Aus diesen Szintillationspunkten bekommt nun Herr Regener numerische Übereinstimmung der beobachteten Schwankungen mit $\frac{1}{\sqrt{Z}}$

wie folgende Zahlen eines Versuches zeigen. Es wurden 196 Lichtblitze in 620″ aufgezeichnet, mithin war durchschnittlich $Z = 3{,}16$ für 10″. Hieraus berechnet sich $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{Z}} = 0{,}562$ oder $\bar{\varepsilon} = 56{,}2$ Proz., wogegen $\bar{\varepsilon}$ aus $\sqrt{\frac{\Sigma\Delta^2}{n-1}}$ berechnet, 55,6 Proz., also sehr gute Übereinstimmung ergibt. Die Verteilung der Punkte in der Zeit war dabei folgende. In der Zeiteinheit von 10″ kamen

0	Punkte	7 mal	vor
1	„	4 „	„
2	„	10 „	„
3	„	12 „	„
4	„	15 „	„
5	„	8 „	„
6	„	6 „	„

Trägt man sich diese Zahlen in ein Koordinatensystem ein, wobei man als Abszisse die Anzahl der Lichtblitze pro 10″, als Ordinate die Häufigkeit ihres Auftretens nimmt, so erhält man eine Kurve, die dem Maxwellschen Verteilungsgesetz ähnlich ist. Es ist selbstverständlich, da man es hier mit einem Wahrscheinlichkeitsgesetze zu tun hat, daß bei der kurzen Beobachtungszeit von 620″ die Punkte nicht auf einer glatten Kurve liegen.

V. Anwendungen der Schweidlerschen Formel.

Wie schon zu Beginn dieses Berichtes bemerkt wurde, liegt die große Bedeutung der Schweidlerschen Formel darin, daß sie gestattet, sofort die Anzahl der pro Sekunde zerfallenden radioaktiven Atome anzugeben.

Die Kenntnis dieser Zahl ist aber für viele Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit. Bisher konnte sie nur auf Grund der genialen Versuchsanordnung von J. J. Thomson (25) und Harold A. Wilson (30) bei ihrer Bestimmung der Größe des elektrischen Elementarquantums gemessen werden. Es liegt daher nahe, zu versuchen, vermittels der Schweidlerschen Beziehung die Größe des elektrischen Elementarquantums zu bestimmen, besonders auch deshalb, weil man hier erstens weniger Annahmen wie bei der Thomsonschen Methode zu machen braucht, zweitens die Versuche in vollkommen trockenen Gasen anstellen kann, und drittens hier nicht, wie etwa bei der Be-

rechnung aus den von Townsend (26) bestimmten Diffusionskoeffizienten der Ionen, die Loschmidtsche Zahl gebraucht.

Diese Anwendung (verwandt wurde Gleichung (4)) haben Meyer und Regener gemacht. Allerdings genügten ihre Versuche noch nicht, aus den oben ausgeführten Gründen, eine exakte Bestimmung des elektrischen Elementarquantums auszuführen. Der angenäherte Wert aber, den sie unter der Annahme berechnen (11), daß ein α-Teilchen ein Elementarquantum*) trägt, $e = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten, stimmt in der Größenordnung mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werten überein. F. Richarz (15) fand nämlich aus der Elektrolyse $1{,}29 \cdot 10^{-10}$, J. J. Thomson (25) $3{,}4 \cdot 10^{-10}$, M. Planck (12) aus der Strahlungstheorie $4{,}69 \cdot 10^{-10}$. Wenn auch auf den mitgeteilten Zahlenwert kein besonderes Gewicht zu legen ist, so scheint die Übereinstimmung doch zu zeigen, daß diese Methode zur Bestimmung des Elementarquantums wohl brauchbar ist. Auch hier sind exaktere Versuche in Vorbereitung.

Es ist natürlich selbstverständlich, daß die beiden neuen Methoden von Rutherford und Geiger (22) und von Regener (14) ebenfalls die Bestimmung des Elementarquantums gestatten. Von Regener (14) ist dieses auch schon ausgeführt worden. Er fand $e = 4 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten.

Eine zweite wichtige Anwendung ist auch zuerst (13. Dezember 1907) von Meyer und Regener (10) vorgeschlagen worden. Fast gleichzeitig wurde von Rutherford (19) (31. Januar 1908) auf denselben Punkt aufmerksam gemacht.

Ebenso wie man nämlich aus den Schweidlerschen Schwankungen das elektrische Elementarquantum erhalten kann, kann man natürlich auch die Konstante berechnen, die angibt, wieviel Ionenpaare von einem α-Teilchen während seiner ganzen Flugbahn in einem Gase erzeugt werden. Selbstverständlich muß man das elektrische Elementarquantum als bekannt voraussetzen.

Nun ergibt sich aber jene Konstante auch noch durch folgende Überlegung. Bringt man z. B. eine Platte, bezogen mit *RaF*, in ein sehr gutes Vakuum und mißt den Strom, den die α-Teilchen befördern, so ist dieser

---

*) Die Annahme, daß ein α-Teilchen zwei Elementarquanta trägt, würde diesen Wert verkleinern, doch hat es keinen Zweck, das genauere Resultat anzugeben. Denn sowohl der Einfluß der Elektrometerkapazität als auch die genaue Integrationszeit bedingen noch unbekannte Korrektionen, die von derselben Größenordnung sind.

$$i_0 = Ne,$$

worin N die Anzahl der pro Sekunde ausgesandten α-Teilchen bedeutet, e das Elementarquantum. Mißt man jetzt den Sättigungsstrom der RaF-Platte, wenn dieselbe sich in Luft befindet, so ist derselbe $i_l = Ne \cdot C$, wobei C die zu bestimmende Konstante ist. Dabei ist die Ladung Ne der α-Teile selbst gegenüber $Ne\,C$ vernachlässigt. Durch Division beider Gleichungen erhält man (17):

$$C = \frac{i_l}{i_0}.$$

Setzt man diesen Wert nun in die Schweidlersche Beziehung ein, so ergibt sich, falls sie erfüllt ist, daß die Gleichung $i_0 = Ne$ zu Recht besteht. Das würde aber besagen, daß jedes α-Teilchen nur die Ladung eines Elementarquantums trägt. Auf diese Weise kann man die Anzahl der Hypothesen über das α-Teilchen, ob es besteht aus einem Wasserstoffmolekül in Verbindung mit einem Elementarquantum, oder aus einem zwei Elementarquanta mit sich führenden Heliumatom, oder endlich aus einem halben Heliumatom verbunden mit einem Elementarquantum, einschränken oder sogar bestimmt zwischen ihnen entscheiden. Letzteres wäre dann der Fall, wenn sich aus derartigen Versuchen die Gleichung

$$i_0 = N \cdot 2\,e$$

ergeben würde. Die Versuche von Meyer und Regener reichen aber nicht aus, um hier zu entscheiden.

Herr Regener (14) stellt aber bei seinen Versuchen vermittels der Szintillationsmethode analoge Betrachtungen an und macht es schon wahrscheinlich, daß tatsächlich die Gleichung $i_0 = N \cdot 2\,e$ gilt. Damit bestände dann das α-Teilchen aus einem Heliumatom, das zwei Elementarquanten trägt.

Aus der numerischen Übereinstimmung bei dem Szintillationsversuch von Herrn Regener auf S. 446 läßt sich eine wichtige Folgerung ziehen. Da für Z, die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome, direkt die Anzahl der pro Zeiteinheit auftretenden Lichtblitze, d. h. α-Teilchen genommen ist, so besagt die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten $\bar{\varepsilon}$-Werte, daß die Anzahl der zerfallenden Atome identisch ist mit der Anzahl der α-Teilchen. Mit anderen Worten: Jedes Atom von RaF sendet bei seinem Zerfalle nur ein α-Teilchen aus. Herr G. C. Schmidt kommt zu derselben Folgerung auf anderem Wege (22a), doch scheint der Beweis aus dem Versuche von Regener ein direkterer zu sein.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß die hier behandelten Schwankungen der radioaktiven Strahlung vielleicht auch der Grund für die mehrfach ausgesprochenen Klagen über den Bronsonwiderstand sind (z. B. Ebert in der Diskussion zu dem Vortrage von E. Ladenburg auf der Naturforscherversammlung 1907 in Dresden; Phys. Zeitschr. **8**, 775, 1907).

Dieses sind die Anwendungen, die bisher die Schweidlersche Beziehung gefunden hat. Es liegt aber auf der Hand, daß sie noch dazu dienen kann, eine Reihe von anderen Größen an radioaktiven Substanzen zu messen, worauf schon kurz Rutherford und Geiger (22) hingewiesen haben.

Das allgemein Interessante scheint mir bei diesen Versuchen das zu sein, daß man leicht Wirkungen beobachten kann, die von einem einzelnen Atome ausgehen. In dieser Richtung haben diese Untersuchungen etwas gemeinsam mit den Beobachtungen mit dem Ultramikroskop von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (24).

Nachtrag bei der Korrektur: Während dieser Bericht schon im Drucke war, erschienen noch zwei Arbeiten von E. Rutherford und H. Geiger, auf die mich Herr Prof. Stark gütigst aufmerksam machte.

Die Verfasser haben jetzt ihre neue, oben beschriebene Methode zu weiteren, sehr wichtigen Messungen benutzt. Für diesen Bericht ist von besonderem Interesse, daß Rutherford und Geiger (Proc. Roy. Soc. A. **81**, 141, 1908) für die Verteilung der von *RaC* ausgesandten Anzahl α-Teile in der Zeit eine ganz ähnliche Kurve angeben, wie sie sich aus den oben angegebenen Zahlenwerten von Regener für *RaF* ergibt. Ferner bestimmen die Herren auf Grund der Zählung der α-Teile die Ladung eines α-Teilchens (Proc. Roy. Soc. A. **81**, 162, 1908), und erhalten den Wert $e = 4{,}65 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten (Regener fand $4 \cdot 10^{-10}$ vergl. oben). Hierdurch findet das, was ich oben über den, der Berechnung zugrunde zu legenden Wert von e ausführte, seine direkte Bestätigung.

Zürich, im Juli 1908.

(Eingegangen 10. August 1908.)

Bericht über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie.

Von **Heinrich Willy Schmidt.**

Inhaltsübersicht: Literatur. — Einleitung: Die verschiedenen Arten Becquerel-Strahlen. — I. Die durch Materie hindurchgehende Strahlung. a) Meßmethoden. b) Homogene β-Strahlen. 1. Das Exponentialgesetz. 2. Folgerungen daraus. 3. Abweichungen davon. c) Inhomogene β-Strahlen. d) Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Durchdringungsvermögen. — II. Die Streuung der β-Strahlen. — III. Die Reflexion der β-Strahlen. — IV. Theorie des Durchgangs der β-Strahlen durch Materie. a) Aufstellung und Lösung der Diff.-Gl. b) Vergleich der theoretischen und experimentellen Resultate. c) Analoges Verhalten von diffus zerstreutem Licht und β-Strahlung. — V. Abhängigkeit der Absorption und Reflexion von Atomgewicht und Dichte. a) Gesetzmäßigkeiten für die reflektierte Strahlung. b) Gesetzmäßigkeiten für die durchgehende Strahlung. c) Gesetzmäßigkeiten für den „wahren Absorptionskoeffizienten" und den „Reflexionskoeffizienten". d) Gesetzmäßigkeiten für chemische Verbindungen. — Schluß: Ähnliches Verhalten der anderen Strahlenarten.

Literatur.

1. S. J. Allen, The velocity, and ratio e/m, for the primary and secondary β-rays of radium. Phys. Rev. **22**, 375—377, 1906; **23**, 65—94, 1906.
2. H. Becquerel, Über die Strahlung des Poloniums und Radiums. C. R. **136**, 431—434, 1903.
3. H. Becquerel, Über die von der Strahlung radioaktiver Körper hervorgerufene sekundäre Strahlung. Phys. Zeitschr. 5, 561—563, 1904.
4. J. A. Crowther, On the coefficient of absorption of the β-rays from uranium. Phil. Mag. **12**, 379—392, 1906.
5. J. A. Crowther, On the scattering of the β-rays from Uranium by matter. Proc. Roy. Soc. A **80**, 186—206, 1908.
6. A. Debierne, Über einige Eigenschaften des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **7**, 14—16, 1906.
7. A. S. Eve, On the secondary radiation caused by β- and γ- rays of radium. Phil. Mag. (6) **8**, 669—685, 1904.
8. P. Godlewski, On the absorption of the β- und γ-rays of Actinium. Phil. Mag. (6) **10**, 375—379, 1905.
9. H. Greinacher, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Phys. Zeitschr. **9**, 385—392, 1908.
10. O. Hahn u. Lise Meitner, Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente. Phys. Zeitschr. **9**, 321—333, 1908.
11. G. Kučera, Über die von sekundären β- und γ-Strahlen des Radiums in verschiedenen Gasen hervorgebrachte Ionisation. Ann. d. Phys. (4) **18**, 974—990, 1905.

12. M. Levin, Über einige Eigenschaften des Uraniums und Aktiniums. Phys. Zeitschr. **8**, 129—133, 1907.
13. M. Levin, Die Strahlung des Uran *X*. Phys. Zeitschr. **8**, 585—589, 1907.
14. J. A. Mc Clelland, On secondary radiation. Phil. Mag. **9**, 230—243, 1905; Nature **71**, 390, 1905; Dublin Trans. (2) **8**, 169—182, 1905.
15. J. A. Mc Clelland, On secondary radiation (part II) and atomic structure. Dublin Trans. (2) **9**, 1—8, 1905.
16. J. A. Mc Clelland, The energy of secondary radiation. Dublin Trans. (2) **9**, 9—26, 1906.
17. J. A. Mc. Clelland, Secondary β-rays. Proc. Roy. Soc. A, **80**, 501—515, 1908.
18. J. A. Mc Clelland and F. E. Hackett, Secondary radiation from compounds. Dublin Trans. (2) **9**, 27—36, 1906.
19. J. A. Mc Clelland and F. E. Hackett, The absorption of β-radium-rays by matter. Dublin Trans. (2) **9**, 37—50, 1907.
20. Lise Meitner, Über die Absorption der α- u. β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **7**, 588—590, 1906.
21. F. Paschen, Über eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung. Phys. Zeitschr. **5**, 502—504, 1904.
22. A. Righi, Die Elektrisierung von Radiumstrahlen ausgesetzten Körpern. Phys. Zeitschr. **6**, 815—816, 1905.
23. H. W. Schmidt, Über den Zerfall von Radium *A*, *B* u. *C*. Erste Mitteilung. Phys. Zeitschr. **6**, 897—903, 1905.
24. Zweite Mitteilung. Ann. d. Phys. (4) **21**, 609—664, 1906.
25. H. W. Schmidt, Über die Absorption der β-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **7**, 764—766, 1906; Verh. d. deutschen Phys. Ges. **8**, 439—445, 1906.
26. H. W. Schmidt, Einige Versuche mit β-Strahlen von Radium *E*. Phys. Zeitschr. **8**, 361—373, 1907.
27. H. W. Schmidt, Über Reflexion u. Absorption von β-Strahlen. Ann. d. Phys. (4) **23**, 671—697, 1907.
28. H. W. Schmidt, Über den Durchgang der β-Strahlen des Aktiniums durch Materie. Phys. Zeitschr. **8**, 737—743, 1907; Verh. d. deutschen Phys. Ges. **9**, 410—421, 1907.
29. H. W. Schmidt, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Phys. Zeitschr. **9**, 537—541, 1908.
30. H. W. Schmidt, Über die Strahlung des Uranium *X*. Phys. Zeitschr. **10**, No. 1, 1909 (unter der Presse).
31. W. Seitz, Methode zur Bestimmung der Intensität der β-Strahlen, sowie einige Messungen ihrer Absorbierbarkeit. Phys. Zeitschr. **5**, 395—397, 1904.
32. R. J. Strutt, The absorption of the Becquerel rays by solid and gaseous bodies. Nature **61**, 539—540, 1900.

Zusammenfassende Darstellungen.

33. E. Rutherford, Radioactivity. Sec. ed. Cambridge 1905, Kap. IV. Teil 2, S. 113ff. Deutsche Übersetzung (der ergänzten 2. Auflage) von E. Aschkinaß, Berlin 1907.

34. J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. Sec. ed. Cambridge 1906, Kap. XII, S. 189 ff. Deutsche Übersetzung (der ersten Auflage) von E. Marx, Leipzig 1905.

Einleitung: Die verschiedenen Arten Becquerel-Strahlen.

Die von einer radioaktiven Substanz ausgehenden Strahlen wurden ursprünglich von Rutherford lediglich nach ihrem Durchdringungsvermögen durch Materie in leicht absorbierbare, durchdringende und sehr durchdringende Strahlen eingeteilt und als α-, β- und γ-Strahlen bezeichnet. Im Laufe der späteren Forschung klärten uns vor allem Ablenkungsversuche im magnetischen und elektrischen Feld darüber auf, daß diese drei Strahlenarten ihrem Wesen nach völlig verschieden sind: die α-Strahlen sind positiv geladene Masseteilchen, die β-Strahlen negative Elektrizitätsteilchen (Elektronen) und die γ-Strahlen höchstwahrscheinlich Ätherimpulse. — Diese drei Strahlenarten zeigen aber auch äußerst charakteristische Unterschiede beim Durchgang durch Materie und zwar nicht nur in der Größe des Durchdringungsvermögens, sondern vor allem in der Art und Weise, wie sie sich den materiellen Atomen gegenüber verhalten. Man darf deshalb wohl die Behauptung aussprechen, daß die Entscheidung, ob eine bestimmte Strahlenart als α-, β- oder γ-Strahlung angesehen werden darf, lediglich aus der Kenntnis der Gesetze über den Durchgang der Strahlen durch Materie möglich ist.

In der vorliegenden Mitteilung soll darüber berichtet werden, was über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie bisher bekannt ist. Der Bericht wird sich nicht nur mit den sogenannten Absorptionsmessungen befassen, sondern die Messungen der reflektierten oder, wie oft gesagt wird, der sekundären Strahlung einschließen. Denn die der Messung zugänglichen Größen werden durch das Absorptions- und das Reflexionsvermögen der untersuchten Substanz (für eine bestimmte β-Strahlenart) beeinflußt.

I. Die durch Materie hindurchgehende Strahlung.

a) Meßmethoden.

Wir kennen zwei Methoden, um die Intensität der β-Strahlen zu messen: Entweder bestimmen wir die in einem Zerstreuungsgefäß hervorgebrachte Ionisation oder die von den β-Strahlen mitgeführte negative Elektrizitätsmenge. Die letzte Methode gibt uns direkt ein Maß für die Anzahl der jeweilig vorhandenen β-Teilchen und kann deshalb als eine absolute angesehen werden. Durch die Ionisationsmethode erhalten

wir nur ein relatives Maß für die von den β-Strahlen unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen hervorgebrachte Ionisation; sie läßt, da wir über den Zusammenhang zwischen Anzahl, Geschwindigkeit und Ionisationsvermögen der β-Teilchen noch sehr wenig wissen, keine direkten Schlüsse auf die absolute Intensität der gemessenen Strahlung zu. Trotzdem ist die letzte Methode viel mehr angewandt worden, da ihre Empfindlichkeit eine außerordentlich große ist, und sich die bei einer bestimmten Strahlenart herrschenden Verhältnisse mit ihr in einfacher Weise bestimmen lassen. Denn die Messungen von Elektrizitätsmengen erfordert sehr starke radioaktive Präparate, die uns nur bei verhältnismäßig wenig radioaktiven Substanzen zur Verfügung stehen.

Bei den sogenannten Absorptionsmessungen wird die strahlende Materie mit Platten verschiedener Dicke bedeckt, und die durchgehende Strahlung nach einer der genannten Methoden in ihrer Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke gemessen. Man kann das z. B. mit Hilfe zweier Kondensatorplatten ausführen, von denen die eine mit einem Elektrometer verbunden, die andere auf ein Potential von ca. $\pm$ 200 Volt aufgeladen wird. Unter den Kondensatorplatten befindet sich die aktive Materie, die mit den zu untersuchenden Filtern bedeckt werden kann (z. B. Rutherford[33]), Crowther[4])). — Oder man bringt zwischen ein oben oder unten offenes Zerstreuungsgefäß und das Präparat die zu untersuchenden Platten, und bestimmt aus der Wanderungsgeschwindigkeit des mit der inneren Elektrode des Zerstreuungsgefäßes verbundenen Aluminiumblättchens die relative Intensität der hindurchgelassenen Strahlung (z. B.: Schmidt[23]), Hahn u. Meitner[10])). — Bei den Messungen der Elektrizitätsmenge läßt man die Strahlen durch die zu untersuchende Materie hindurch in ein luftleeres Gefäß fallen, wo sie von einer dicken mit einem Elektrometer verbundenen Platte aufgefangen werden (Seitz[31])).

Bei diesen Versuchen wird stets mit Strahlen aller möglicher Richtung gearbeitet; denn wenn wirklich durch geeignete Diaphragmen ein Bündel paralleler Strahlen ausgeblendet ist, so wird dieses beim Durchgang durch Materie eine teilweise oder völlige Streuung erleiden. Die bei solchen Messungen bestimmten Größen beziehen sich deshalb nicht wie bei optischen Versuchen auf parallele Strahlenbündel.

I. b) Homogene β-Strahlen.

1. Das Exponentialgesetz.

Die radioaktiven Substanzen lassen sich nach ihrem Vermögen, β-Strahlen auszusenden, in zwei Gruppen einteilen: solche, bei denen die

Durchdringungsfähigkeit der ausgesandten Strahlen innerhalb ziemlich weiter Grenzen konstant ist und solche, bei denen die Durchdringungsfähigkeit mit wachsender Schichtdicke der durchstrahlten Materie zunimmt. Bezeichnet man also mit x die durchstrahlte Schichtdicke, mit e die Basis der natürlichen Logarithmen, mit J_0 bezw. J_x die bei der Dicke 0 bezw. x gemessene Strahlungsintensität, so gilt für die β-Strahlung der Substanzen der einen Art:

$$J_x = J_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \tag{1}$$

wo $1/\mu$, die Durchdringungsfähigkeit, eine bloß von Strahlenart und durchstrahlter Materie abhängige Konstante bedeutet. — Bei den Substanzen der anderen Art läßt sich eine derartige Formel nicht aufstellen. Höchstens kann man sich der Differentialformel:

$$dJ = -\mu \cdot J \cdot dx \tag{2}$$

bedienen, wo $1/\mu$ eine von x abhängige Größe ist und die Durchdringungsfähigkeit der Strahlen bei einer bestimmten Schichtdicke bedeutet.

Das in Gl. (1) gegebene Exponentialgesetz wurde zuerst von Rutherford[33]) bei den von Uran X ausgehenden Strahlen festgestellt. Rutherford bezeichnete μ als „Absorptionskoeffizienten" und schloß aus der Konstanz dieser Größe, daß die Uranstrahlen annähernd homogen sind, daß sie also im Moment ihrer Entstehung sämtlich annähernd gleiche Geschwindigkeit besitzen.

Wir wollen uns der Bezeichnungsweise Rutherfords insofern anschließen, daß wir unter homogenen β-Strahlen solche β-Strahlen verstehen, wenn für sie Gl. (1) gilt. Da μ jedoch kein Maß für die wirklich absorbierte Strahlungsenergie ist, wollen wir dafür nicht den Ausdruck Absorptionskoeffizient gebrauchen, sondern für $1/\mu$ die Bezeichnung „Koeffizient der Durchdringungsfähigkeit" oder kurz „Durchdringungsfähigkeit" wählen. Wir werden von „Durchdringungsfähigkeit einer bestimmten β-Strahlenart für Materie" oder von „Durchlässigkeit einer bestimmten Materie für β-Strahlen" sprechen.

Für den Durchgang der Aktiniumstrahlen durch Materie wurde von Godlewski[8]) ebenfalls ein Exponentialgesetz gefunden: die Konstante μ hatte bei seinen Versuchen unter Anwendung gleichen Materials einen größeren Wert, als bei den Versuchen mit Uran. Trägt man also $\log J_x$ als Ordinate in ein Koordinatensystem mit x als Abszisse ein, so erhält man bei den Versuchen mit Aktinium eine steiler gegen die Abszissenachse geneigte Kurve als bei den Versuchen mit Uranium (vgl. Fig. 1). Bei Messungen mit *Ra E*-Strahlen bekommt man eine Gerade, die noch steiler gegen die Abszissenachse geneigt ist (Schmidt[26])).

Auch Thorium A und Thorium $B+C$ senden nach den Versuchen von Hahn und Meitner[10]) β-Strahlen konstanter Durchdringungsfähigkeit aus.

Der reziproke Wert der Durchdringungsfähigkeit der bisher genannten Strahlen für Aluminium ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. In

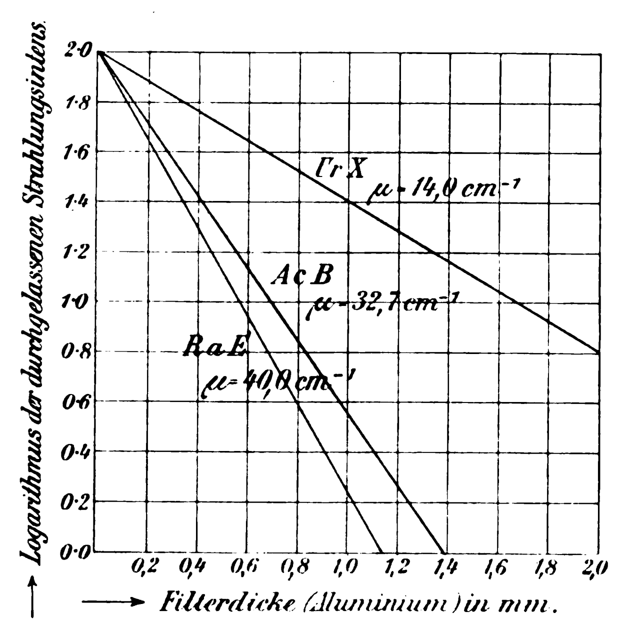


Fig. 1.

dieser Tabelle ist neben μ noch D eingetragen, d. h. die Dicke der Aluminiumschicht, von der die Hälfte der jeweiligen Strahlung durchgelassen wird*).

Tabelle 1.

Strahlende Substanz	μ	D	Beobachter
$Ur X$	14 cm⁻¹	0,5 mm	Rutherford[33])
$Ac B$	32,7 „	0,21 „	Godlewski[8])
$Ra E$	40,0 „	0,17 „	Schmidt[26])
$Th A$	140 „	0,05 „	Hahn u. Meitner[10])
$Th B+C$	15,7 „	0,44 „	Hahn u. Meitner[10])

*) Anm. bei der Korrektur: Nach den neuesten Versuchen von Hahn u. Meitner (Phys. Zeitschr. 9, 697—702, 1908) sendet nicht AcB, sondern AcC, außerdem Radioaktinium eine homogene β-Strahlung aus.

I. b. 2. Folgerungen aus dem Exponentialgesetz.

Aus Tabelle 1, bezw. den vorher mitgeteilten Versuchen folgt, daß es β-Strahlengruppen mit verschiedenem Durchdringungsvermögen gibt, und daß es nicht möglich ist, durch vorgeschaltete Filter β-Strahlen einer Gruppe in β-Strahlen einer anderen Gruppe zu verwandeln. Da nun β-Strahlen aus fortgeschleuderten Elektronen bestehen und alle Elektronen dieselbe Natur haben, so kann der einzige Unterschied zwischen zwei Gruppen nur in ihrer Geschwindigkeit bestehen. Es ist deshalb eine logische Folgerung, daß einer bestimmten β-Strahlengruppe eine bestimmte Geschwindigkeit zukommt, und daß sich diese Geschwindigkeit beim Durchgang der Strahlen durch Materie nicht ändert. Denn die Durchdringungsfähigkeit der β-Strahlen, die ein Maß für ihre Geschwindigkeit ist, bleibt mit zunehmender Weglänge der Elektronen in der durchstrahlten Materie konstant (Schmidt[24, 25]).

Zu einer theoretischen Erklärung des Exponentialgesetzes kommt man durch die Annahme, daß in einer Schicht von der Dicke dx ein bestimmter Prozentsatz der durchgehenden β-Strahlen unwirksam gemacht wird und die übrigen ohne Energieverlust hindurchgehen, daß also

$$dJ = -\mu J dx \tag{2'}$$

wird. μ in Gl. (2') bedeutet hier im Gegensatz zu μ in Gl. (2) eine von x unabhängige Konstante. Unter unwirksam gemachten Strahlen sollen dabei alle die Strahlen verstanden sein, die nicht in das Meßgefäß hinein gelangen, die sich also entweder in eine andere Energieform (Wärme) umgesetzt haben oder durch Streuung aus ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt sind. Die Integration von (2') ergibt Gl. (1), d. h. das Exponentialgesetz.

Daß die β-Strahlen beim Durchgang durch Materie keinen Geschwindigkeitsverlust erleiden, erscheint auf den ersten Blick etwas unwahrscheinlich. Wenn man aber berücksichtigt, daß bei der Wechselwirkung zwischen fliegendem Elektron und ruhendem Atom (bezw. den daran gebundenen Elektronen), dann kein Energieverlust des fliegenden Teilchens stattfindet, wenn das ruhende Teilchen seine Lage nicht ändert, so wird man zugeben müssen, daß ein derartiges Verhalten der β-Teilchen nicht außerhalb jeder Wahrscheinlichkeit liegt. Wir kennen ähnliche Verhältnisse in der Himmelsmechanik. Wenn sich z. B. ein Komet unserem Sonnensystem nähert, so wird er bei genügender Annäherung aus seiner Bahn abgelenkt werden, um schließlich wieder mit derselben Geschwindigkeit in den Raum hinauszufliegen. Natürlich ist auch der Fall möglich, daß einer der fremden Himmels-

körper unserem Sonnensystem zu nahe kommt und auf einen der Planeten fällt. Dann würde seine Bewegungsenergie völlig vernichtet werden und sich in Wärme umsetzen. Dieser Fall wäre vergleich-

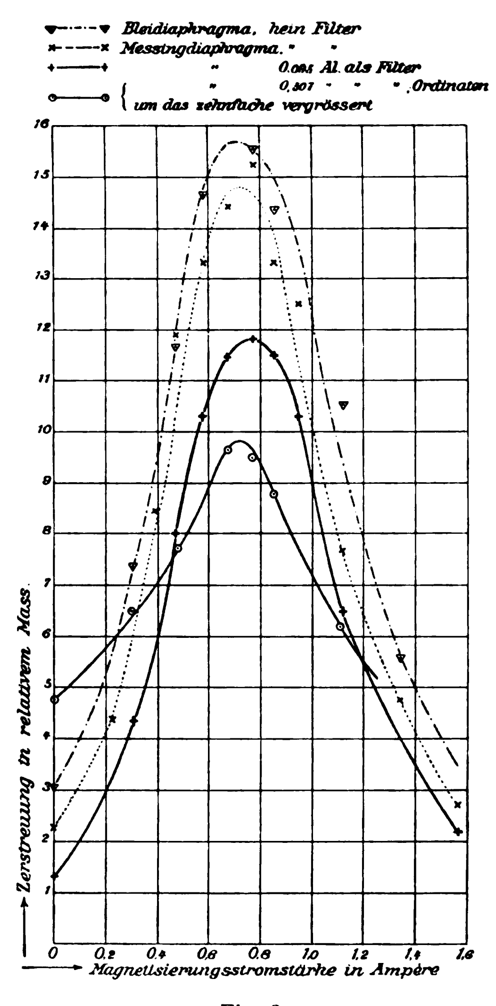


Fig. 2.

bar mit dem Fall, daß ein β-Teilchen durch ein Atom völlig aufgehalten wird.

Experimentell wurde die Frage über den Geschwindigkeitsverlust

der β-Strahlen beim Durchgang durch Materie von Schmidt[26]) mit Radium E-Strahlen in Angriff genommen. Die dabei benutzte Anordnung beruhte auf folgender Überlegung: Befindet sich das β-strahlende Präparat in einem homogenen Magnetfelde, so werden alle zum Magnetfeld senkrechten Strahlen eine kreisförmige Bahn beschreiben. Bringt man nun in das Magnetfeld einen kreisförmigen Kanal hinein, so werden die Teilchen ihn nur dann durchfliegen können, wenn der Krümmungsradius ihrer Bahn mit dem des Kreiskanals zusammenfällt. Nun läßt sich durch geeignete Variation des Magnetfeldes leicht erreichen, daß die Strahlen gerade durch den Kanal hindurchtreten. Nach ihrem Austritt aus dem Kanal kann man sie durch ihre ionisierende Wirkung nachweisen.

Es wurde gefunden, daß die Intensität der aus dem Kanal austretenden Strahlen bei einer bestimmten Feldstärke ein Maximum hat, und daß dieses Maximum innerhalb der Fehlergrenzen davon unabhängig ist, ob die von der radioaktiven Materie ausgehenden Strahlen direkt oder unter Zwischenschaltung von Aluminiumblechen verschiedener Dicke in den Kreiskanal eintreten. Nach den vorhergehenden Überlegungen muß man deshalb schließen, daß die Geschwindigkeit unbeeinflußt geblieben ist (vgl. Fig. 2).

Ein Nachteil dieser Versuchsanordnung ist, daß die Reflexion (diffuse Streuung) der β-Strahlen an den Kanalwänden ziemlich bedeutend ist, und daß sich deshalb aus der Form der gefundenen Kurve nicht mit Sicherheit entscheiden läßt, ob allen β-Strahlen wirklich dieselbe Geschwindigkeit zukommt. — Daß dies tatsächlich der Fall ist, geht aus einem leider nicht näher mitgeteilten Experimente Debiernes hervor[6]). Debierne blendete durch geeignete Diaphragmen ein schmales Bündel β-Strahlen aus, die von einem Aktiniumpräparat ausgingen. Im Magnetfeld bildeten sich diese Bündel auf der photographischen Platte als ein schmaler Streifen ab, der keine Dispersion zeigte. Es werden also nur Strahlen einer Geschwindigkeit ausgesandt, und diese Strahlen erleiden, da sie aus verschiedenen Tiefen des Präparates hervorkommen, beim Durchgang durch Materie keinen Geschwindigkeitsverlust.

I. b. 3. Abweichungen vom Exponentialgesetz.

Es wurde vorhin betont, daß die Durchdringungsfähigkeit bestimmter β-Strahlengruppen innerhalb ziemlich weiter Grenzen konstant ist. Nun fand Crowther[4]) und später Schmidt[27]) bei Versuchen mit Uranstrahlen, daß bei einigen Schwermetallen eine anfängliche Ab-

weichung vom Exponentialgesetz stattfand, indem nämlich für geringe Filterdicken die Durchdringungsfähigkeit scheinbar kleiner ist. Es folgt dies aus dem steileren Abfall der Kurven für log J im Anfang ihres Verlaufes (vgl. Fig. 3). Crowther erklärt die Erscheinung durch ausgelöste Sekundärstrahlen. Wir werden später auf diese Erscheinung zurückkommen und sie durch Berücksichtigung der reflektierten Strahlung erklären können (vgl. IV, b).

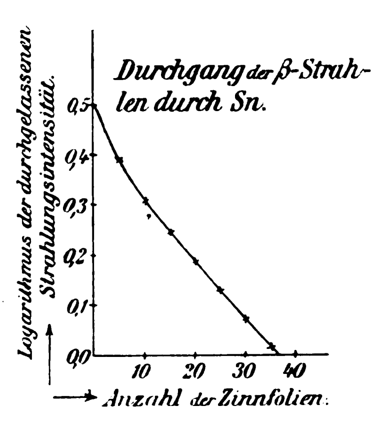


Fig. 3.

Von einigen Beobachtern (Schmidt[26]), Levin[13])) wurde außerdem gefunden, daß mit zunehmender Schichtdicke die Kurven für log J steiler gegen die Abszissenachse geneigt werden (vgl. Fig. 4). Ob diese Abweichung vom Exponentialgesetz, die sich nur bei bestimmten Substanzen und erst bei starker Intensitätsverminderung der ursprünglichen Strahlung gut nachweisen läßt, wirklich von einer Abnahme in der Durchdringungsfähigkeit, also von einer Geschwindigkeitsverminderung der β-Strahlen, herrührt, kann nach dem vorliegenden Material nicht entschieden werden. Denn einmal ist die Gestalt der Kurven in Fig. 4 vom durchstrahlten Material abhängig: sie ist beim leichten Aluminium sehr ausgeprägt, beim schweren Gold nicht festzustellen*). Dann ist schon bei ein und demselben Material die Gestalt der Kurven etwas von der benutzten Versuchsanordnung abhängig. Es macht z. B. einen

*) In Fig. 4 ist als Ordinate log J und als Abszisse die mit der Konstanten K multiplizierte Filterdicke eingetragen. K ist so gewählt, daß die anfängliche Neigung aller Kurven gleich ist. Auf diese Weise ist die jeder Substanz eigentümliche Form der Kurve am besten zu erkennen.

Unterschied in der Steilheit der in Fig. 1 u. 4 dargestellten Absorptionskurven aus, ob sich das strahlende Präparat direkt oder in einiger Entfernung über den benutzten Filtern befindet, ebenfalls, ob diese direkt auf dem Zerstreuungsgefäße aufliegen oder in einiger Entfernung davon angebracht sind (Mc Clelland[15]), Schmidt[26]), Hahn und

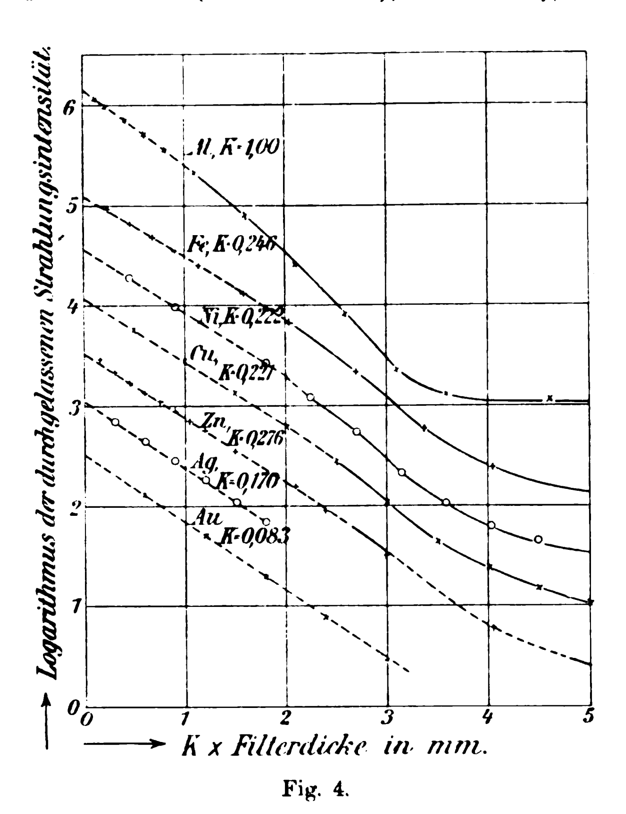


Fig. 4.

Meitner[10])). Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß durch geeignete Versuchsanordnung ein reines Exponentialgesetz auch bei sehr großer Verminderung der Anfangsintensität für jede Substanz erhalten werden kann*).

*) Hahn und Meitner[10]) geben an, daß bei einer bestimmten Versuchsanordnung der Durchgang der *Ra E*-Strahlen durch Aluminium nach einem reinen Exponentialgesetz vor sich geht. Freilich ist nicht gesagt, wie weit die Anfangsintensität herabgesetzt war und wie groß der (von der Versuchsanordnung abhängige) Betrag der γ-Strahlung ist. — Verf. fand in

Die oben besprochene Abweichung vom Exponentialgesetz ist natürlich auch dadurch zu erklären, daß die Geschwindigkeit der β-Teilchen mit wachsender Filterdicke der durchstrahlten Substanz doch ein wenig abnimmt. Wenn die einzelnen Substanzen hier Unterschiede zeigen, so kann das an der verschiedenen Weglänge der Elektronen in den einzelnen Metallen liegen. Denn nach Fig. 4 ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein β-Teilchen eine Aluminiumplatte von 1 mm Dicke durchdringt, gerade so groß als die Wahrscheinlichkeit, daß es durch eine Goldplatte von der Dicke 0,083 mm hindurchkommt. Nun wird auf dem ca. 12 mal größeren Wege in Aluminium die Wahrscheinlichkeit für irgendwelche Richtungsänderungen und etwa damit verbundene Geschwindigkeitsverluste viel größer sein, als beim Durchgang durch Gold. Hier wird eine etwaige Geschwindigkeitsänderung wegen ihrer außerordentlichen Kleinheit überhaupt nicht festzustellen sein.

Auf jeden Fall darf als völlig sicher gelten, daß die von den β-Strahlen beim Durchgang durch Materie abgegebene Energie ihr Äquivalent nicht oder nur zum kleinsten Teil in einer Geschwindigkeitsverminderung der Teilchen hat.

Daß oft verhältnismäßig kleine Änderungen der Versuchsanordnung einen recht großen Einfluß auf den numerischen Wert von μ haben, geht aus folgendem Versuch hervor (Schmidt[30]). Es wurden als β-Strahler wenige Milligramme eines ziemlich starken Uran X-Präparates benutzt, das in einer äußerst dünnen Schicht auf ein Zinnfolieblatt aufgetragen war. Das aktivierte Zinnfolieblatt wurde auf ein oben offenes Zerstreuungsgefäß gelegt und die Strahlungsintensität gemessen, wenn zwischen Folieblatt und Zerstreuungsgefäß weitere Zinnfolieblätter, bezw. dünne Zinnbleche eingeschoben wurden. Die Abhängigkeit der durchgelassenen Strahlung von der Filterdicke ist in Fig. 5 graphisch dargestellt, und zwar bezieht sich die untere Kurve auf den Fall, daß die aktivierte Folie von oben aus unbedeckt war, während die obere Kurve den Fall darstellt, daß auf die aktive Schicht ein

---

bisher noch nicht veröffentlichten Versuchen, daß unter Benutzung von Aluminium die Abweichung bis zu 0,01 der Anfangsintensität kaum zu merken ist: bei größeren Filterdicken trat aber stets eine Abnahme der Durchdringungsfähigkeit ein. In einem Falle ergab sich ein reines Exponentialgesetz bis beinahe 0,001 der Anfangsintensität. Eine genauere Untersuchung klärte dann freilich darüber auf, daß das benutzte *Ra E*-Präparat nicht frei von einer anderen β-strahlenden Substanz war. — Bei Bleifiltern wurde dagegen eine Kurve erhalten, die unter Abrechnung der extrapolierten γ-Strahlaktivität bis zu 0,0005 der Anfangsintensität innerhalb der Fehlergrenze mit einem reinen Exponentialgesetz übereinstimmte.

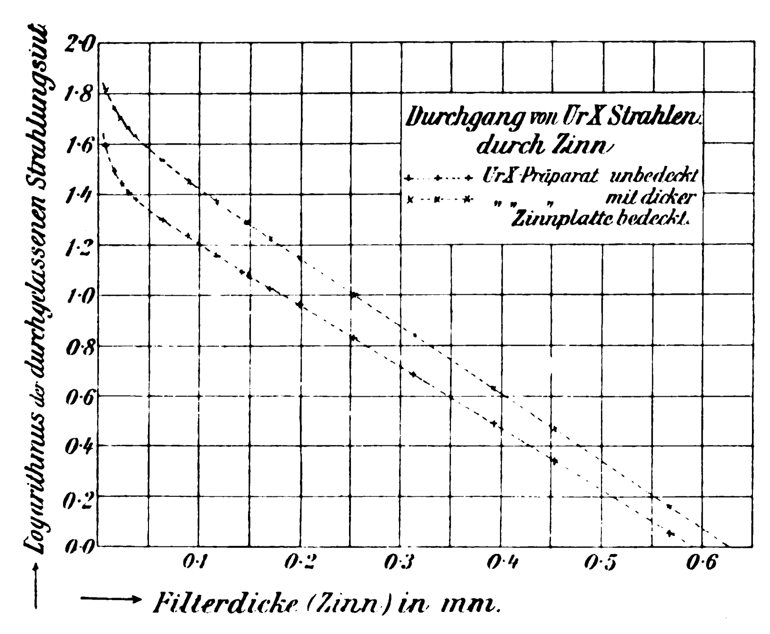


Fig. 5.

dickes Zinnblech gelegt wurde. — Es ist nun interessant, daß die obere Kurve (bis auf den anfänglich steilen Abfall, der durch die weiche Uran X-Strahlung bedingt ist; vgl. I. c.) sich besser durch eine Exponentialformel darstellen läßt, als die untere, die eine schwache, aber ganz deutlich hervortretende Krümmung aufweist. Aus der oberen Kurve ergibt sich $\mu = 62{,}2 \text{ cm}^{-1}$, aus der unteren Kurve $\mu = 58{,}7 \text{ cm}^{-1}$, für eine Filterdicke von 0,1 mm und $\mu = 60{,}0 \text{ cm}^{-1}$, für eine Filterdicke von 0,5 mm.

Man könnte die obere Kurve auch so deuten, daß die reflektierte Strahlung eine etwas geringere Durchdringungsfähigkeit besitzt als die direkte. Doch erscheint bei Berücksichtigung des Umstandes, daß die direkte Strahlung ja auch nicht geradlinig, sondern auf Zickzacklinien in das Meßgefäß gelangt (vgl. IV. c.), immerhin noch die Erklärung vorzuziehen sein, daß die verschiedene Strahlungsverteilung in den beiden Fällen den Unterschied bedingt.

I. c. Inhomogene β-Strahlen.

Wir wollen uns jetzt den Untersuchungen über β-Strahlen solcher Substanzen zuwenden, die keine homogene β-Strahlung aussenden. Hier

kommt vor allem die Strahlung in Betracht, die von einem festen Radiumpräparat ausgeht. Diese wurde u. a. von Strutt[32]) und Eve[7]) untersucht. Die angegebenen Grenzwerte für die durch Gl. (2) definierte Größe μ lagen bei den Versuchen mit Aluminium zwischen 65 cm^{-1} und 11,6 cm^{-1}. Später wies Schmidt[23—25]) nach, daß die β-Strahlung eines nicht zu alten Radiumpräparates von den beiden Produkten *Ra B* und *Ra C* herrührt. Da man *Ra C* und eine Mischung von *Ra B* und *Ra C* isolieren kann, war es möglich, die Intensität der β-Strahlen bei verschiedenen Filterdicken von jeder der beiden Substanzen für sich zu bestimmen. Es ergab sich, daß weder die Strahlung von *Ra B* noch die von *Ra C* homogen war: bei beiden Substanzen nahm die Durchdringungsfähigkeit mit wachsender Filterdicke

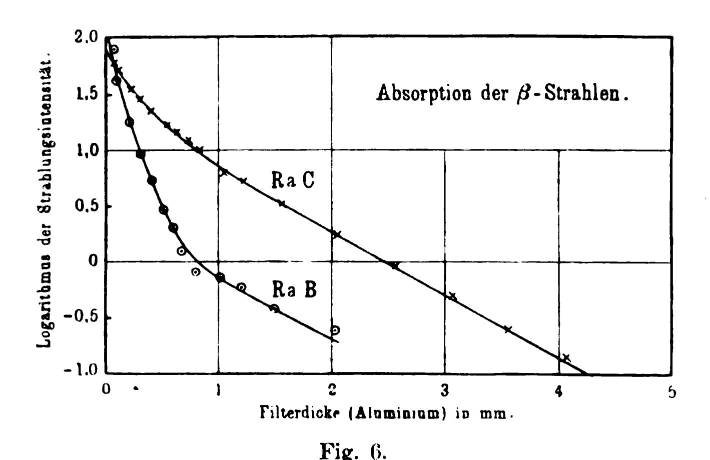


Fig. 6.

zu (Fig. 6). Es werden also von diesen beiden Radiumprodukten Strahlen aller möglichen Geschwindigkeiten ausgesandt. Da nun die Intensität einer β-Strahlengruppe von bestimmter Geschwindigkeit beim Durchgang durch Materie nach einem reinen Exponentialgesetz mit zunehmender Filterdicke abnimmt, so muß für eine aus mehreren Gruppen bestehende β-Strahlung sich die bei der Filterdicke x vorhandene Intensität ausdrücken lassen durch:

$$J_x = J_1 e^{-\mu_1 x} + J_2 e^{-\mu_2 x} + J_3 e^{-\mu_3 x} \ldots\ldots \quad (3)$$

wo J_1, J_2, $J_3 \ldots\ldots$ die Intensität einer bestimmten β-Strahlengruppe für $x = 0$ bedeutet und $1/\mu_1$, $1/\mu_2$, $1/\mu_3 \ldots\ldots$ die konstante Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlenart für die untersuchte Materie ist.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Anzahl der Glieder auf der

rechten Seite von (3) eine endliche ist. So ließen sich z. B. die für *Ra B* gefundenen Werte der Strahlungsintensität durch eine Gleichung mit 3 Gliedern ausdrücken:

$$J = 1100 \cdot e^{-890\,x} + 88 \cdot e^{-80\,x} + 2{,}5 \cdot e^{-13{,}1\,x} \tag{4a}$$

und die für *Ra C* durch eine Gleichung mit 2 Gliedern:

$$J = 49 \cdot e^{-53\,x} + 25 \cdot e^{-13{,}1\,x}, \tag{4b}$$

wo die Werte der einzelnen Gruppen ($J_1 = 1100$, $J_2 = 88$ usw.) so gewählt sind, daß die Intensität der von *Ra C* ausgehenden α-Strahlen — gemessen durch ihr Ionisierungsvermögen in einem Blattelektrometer bestimmter Form — gleich 10 000 wird.

Natürlich ist es sehr fraglich, ob die Verteilung der β-Strahlenintensität auf zwei oder drei homogene Strahlengruppen wirklich eine physikalische oder nur eine rechnerische Bedeutung hat. Denn die Ablenkungsversuche der β-Strahlen von Radium im elektrischen und magnetischen Felde lassen erkennen, daß die Geschwindigkeit der auf die photographische Platte wirkenden Strahlen sich kontinuierlich zwischen bestimmten Grenzen ändert. In diesem Falle würde Gl. (3) aus unendlich vielen Gliedern bestehen, bei denen jedes J sehr klein ist und jedes μ sich von Glied zu Glied ändert.

Von Uran X scheinen wirklich nur 2 Gruppen homogener β-Strahlen auszugehen. Von verschiedenen Forschern ist nämlich mitgeteilt worden, daß von *Ur X* neben der bereits erwähnten ziemlich harten Strahlung eine sehr leicht absorbierbare und magnetisch ablenkbare Strahlung (Levin[12])) ausgesandt wird. Schmidt[30]) stellte den Sinn der Ablenkung im Magnetfelde fest und fand, daß diese leicht absorbierbaren Strahlen tatsächlich β-Strahlen sind. Er konnte außerdem die durchgelassene Strahlungsintensität durch die Formel ausdrücken:

$$J = e^{-14{,}4\,x} + 1{,}8 \cdot e^{-510\,x}. \tag{5}$$

Da die Konstanten μ von ganz verschiedener Größenordnung sind, ist es viel wahrscheinlicher, daß wir bei Uran X wirklich zwei getrennte β-Strahlengruppen haben, als im Falle von *Ra C* und *Ra B*. Die Konstanten μ zeigen bei den Radiumprodukten nur verhältnismäßig geringe Größenunterschiede. Höchstens muß man die ganz weichen von *Ra B* ausgehenden Strahlen mit $\mu = 890$ cm^{-1} als eine Gruppe homogener β-Strahlen ansehen*).

*) Daß von *Ra B* eine β-Strahlung ausgeht, läßt sich bekanntlich wegen des raschen Zerfalls von *Ra B* und *Ra C* nur aus der Form der Abklingungskurve bei passender Herabsetzung bestimmter Strahlenarten durch geeignete Filter ermitteln. Namentlich macht die Bestimmung der sehr leicht ab-

Man hat früher geglaubt, daß auch die β-Strahlung vom aktiven Niederschlag des Thoriums komplex wäre (Rutherford[33]), Meitner[20])). Die neueren Versuche von Hahn und Meitner[10]) zeigen jedoch, daß von *ThA* und von *ThB* + *C* je eine homogene β-Strahlung ausgeht (s. Tab. 1).

Von Hahn und Meitner[10]) ist mitgeteilt worden, daß die β-Strahlung des Mesothoriums nicht nach einem einfachen Exponentialgesetz durch Materie hindurchgeht*).

I. d. Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Durchdringungsvermögen.

Daß homogene β-Strahlen, d. h. Strahlen einer bestimmten Durchdringungsfähigkeit, eine konstante Geschwindigkeit besitzen, geht aus dem bereits erwähnten Versuche Debiernes[6]) (vgl. I. b. 2) über die Ablenkung der Aktinium-β-Strahlen im Magnetfelde hervor. Nach unserer Ansicht über die Natur der β-Strahlen muß den schnelleren Strahlen eine größere Durchdringungsfähigkeit zukommen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, können wir aus verschiedenen recht bezeichnenden Versuchen Becquerels[3]) ersehen. Becquerel ließ z. B. ein schmales β-Strahlenbündel durch ein Magnetfeld hindurchgehen und zog es hierdurch zu einem breiten Bande aus. Ließ er jetzt dieses β-Strahlenspektrum durch Streifen von Papier, Aluminium und Platin auf eine

---

sorbierbaren Strahlung ($\mu = 890\ \text{cm}^{-1}$) ziemliche Schwierigkeiten. Der hier angegebene Wert folgt aus Ionisationsbeobachtungen des Verfassers. Es ist nun interessant, daß Duane (Le Radium **5**, 321, 1908) kürzlich bei geeigneter Versuchsanordnung zeigen konnte, daß die Ionenzahl, die von *Ra B* in Luft unter Atmosphärendruck in der Nähe der aktivierten Oberfläche (d. h. bis zu 0,5 mm Entfernung) erzeugt wird, vergleichbar ist mit der Zahl der Ionen, die im gleichen Raum durch die α-Strahlen von *Ra C* entstehen. Das steht in völliger Übereinstimmung mit den auf ziemlich indirekte Weise gezogenen Schlüssen des Verfassers, daß von *Ra B* eine sehr leicht absorbierbare ($\mu = 890\ \text{cm}^{-1}$) β-Strahlung von großer Anfangsintensität ($J_1 = 1100$) ausgeht. Diese β-Strahlung ist höchstwahrscheinlich auch homogen und nach ihrer Durchdringungsfähigkeit mit der weichen von *Ur X* ausgehenden Strahlung ($\mu = 510\ \text{cm}^{-1}$) zu vergleichen.

*) Hahn und Meitner[10]) sprechen die Vermutung aus, daß einheitliche β-strahlende Substanzen nur je eine Art homogener β-Strahlen aussenden. Dann müßten nach den mit *Ra B*, *Ra C* und *Ur X* gemachten Beobachtungen diese Substanzen komplexer Natur sein, also aus verschiedenen Radioelementen bestehen. Das erscheint von vornherein nicht unmöglich. Jedoch ist nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen kein Anhaltspunkt für diese Ansicht aus dem sonstigen radioaktiven Verhalten dieser Substanzen vorhanden.

photographische Platte einwirken, so wurde diese erst in einer gewissen Entfernung vom Radiumpräparat durch die Streifen hindurch geschwärzt, und zwar nahm diese Entfernung mit zunehmender Streifendicke zu. Da durch die Versuchsanordnung erreicht war, daß die leichter ablenkbaren Strahlen in der Nähe des Radiumpräparates die photographische Platte trafen, so folgt, daß die wenig ablenkbaren, also die schnelleren Strahlen eine größere Durchdringungsfähigkeit besitzen.

Quantitative Versuche über den Zusammenhang zwischen Durchdringungsfähigkeit und Geschwindigkeit liegen erst wenig vor. Schmidt[26, 30]) bestimmte mit der oben angegebenen Versuchsanordnung (vgl. I. b. 2; Fig. 2), daß die β-Strahlen von *Ra E* mit $\mu = 40 \text{ cm}^{-1}$ für Aluminium eine Geschwindigkeit von

$$2{,}31 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}^{-1}$$

und die von *Ur X* mit $\mu = 15 \text{ cm}^{-1}$ ein Geschwindigkeit von

$$2{,}76 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec}^{-1}$$

haben*). — Man sieht aus diesen Zahlen, daß bei einer verhältnismäßig geringen Geschwindigkeitszunahme von 20% die Durchdringungsfähigkeit beinahe auf den dreifachen Wert ansteigt. Da nun bei Absorptionsversuchen mit Aluminium eine geringe — vielleicht nur scheinbare — Verminderung der Durchdringungsfähigkeit festgestellt ist, so muß man aus den eben mitgeteilten Versuchen rückwärts schließen, daß eine etwaige Geschwindigkeitsänderung der β-Strahlen beim Durchgang durch Materie äußerst klein ist.

Bei den bisherigen Versuchen war die Strahlungsenergie der β-Strahlen durch ihr Ionisationsvermögen gemessen worden. Seitz[31]) hat einige Versuche mitgeteilt, bei denen direkt die Elektrizitätsmenge in ihrer Abhängigkeit von der durchstrahlten Schichtdicke bestimmt wurde. Er benutzte als β-Strahler 7 mg Radiumbromid und als absorbierendes Mittel Zinnfolie. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Schichtdicke die nach Gl. (2) definierte Konstante μ (reziproke Durchdringungsfähigkeit) stark abnimmt, daß also ganz ähnliche Gesetze herrschen, wie sie aus Ionisationsversuchen bekannt sind. Die von den β-Strahlen beim Durchgang durch Luft abgegebene Ionisationsenergie scheint also der Ladung dieser Teilchen proportional zu sein. Und das würde sich durch die vorhin gemachte Annahme erklären lassen, daß beim Durchgang durch Materie ein ganz bestimmter Prozentsatz sämtlicher Strahlen vernichtet wird.

*) Anm. bei der Korrektur: Die Werte für die Geschwindigkeit sind hier auf Grund der Buchererschen Versuche (Phys. Zeitschr. **9**, 755, 1908) gegen die Angaben der Originalarbeit geändert.

II. Die Streuung der β-Strahlen.

Wie bereits erwähnt, kann ein β-Teilchen beim Durchgang durch Materie entweder völlig aufgehalten (absorbiert) oder aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt (zerstreut) werden. Wenn wir also ein paralleles β-Strahlenbündel durch eine Platte hindurchgehen lassen, so werden von der Rückseite der Platte β-Teilchen nach allen Richtungen ausgehen.

Die über diesen Vorgang gemachten Versuche erstrecken sich nach zwei Seiten: einmal sollte geprüft werden, welchen Einfluß die Dicke der durchstrahlten Platte auf die Streuung hat und dann, nach welchem Gesetze die Teilchen in Abhängigkeit vom Austrittswinkel verteilt sind.

Qualitative Versuche über die Spur der Strahlenbahn hat Becquerel[2]) mit Hilfe der photographischen Platte gemacht. Er ließ ein magnetisch erzeugtes β-Strahlenspektrum durch Paraffin hindurchgehen und konnte so zeigen, daß die durchdringungsfähigsten Strahlen 7—8 mm Paraffin ohne merkliche Diffusion durchsetzen, während die weniger durchdringungsfähigen Strahlen schon nach einem Wege von 2 mm vollständig diffus geworden sind.

Mc Clelland und Hackett[19]) bestimmten die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Richtung mit Hilfe eines Zerstreuungsgefäßes, das in einer bestimmten Entfernung von der durchstrahlten Platte unter dem Winkel Θ zur Plattennormale aufgestellt war (vgl. Fig. 7). Sie geben folgende Zahlenwerte an:

Tabelle 2.

Θ	Intensität		
	$d = 0$	$d = 0{,}00786$ cm	$d = 0{,}0159$ cm
0°	1000	204	115
5°	903	—	—
10°	800	—	—
15°	501	150	83,7
20°	314	—	—
30°	111	85	63
45°	23	48	32,3
60°	7	23	16,6
75°	0	8,6	8,3

Hier bedeutet d die Dicke einer bei P (Fig. 7) befindlichen Zinkplatte. — Um die Strahlenverteilung gut erkennen zu lassen, ist in

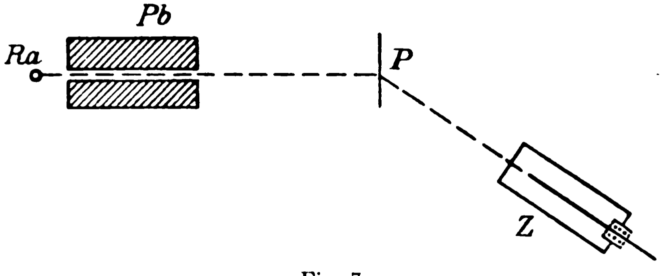


Fig. 7.

Fig. 8 Θ als Abszisse und $R \cdot sin\, \Theta$ als Ordinate eingetragen. Wir ersehen aus dieser Figur, daß die anfängliche Strahlenverteilung ($d = 0$) durch die eingeschalteten Platten erheblich verändert wurde, und daß diese Veränderung bei der dicken Platte ($d = 0{,}0159$ cm) ausgeprägter als bei der dünnen ($d = 0{,}00786$ cm) ist.

Mc Clelland und Hackett führten ihre Versuche mit Radiumbromid durch, das bekanntlich Strahlen aller möglichen Geschwindigkeiten aussendet. — Schmidt[26]) teilt einige Zerstreuungsversuche mit, die mit der von *Ra E* ausgehenden homogenen β-Strahlung gemacht sind. Er brachte über eine mit verschiedenen Löchern durchbohrte Metallplatte das β-strahlende Präparat an und bestimmte zunächst Größe und Richtung der aus den Löchern direkt austretenden Strahlung, indem er das Zerstreuungsgefäß eines unter der Metallplatte befindlichen Elektro-

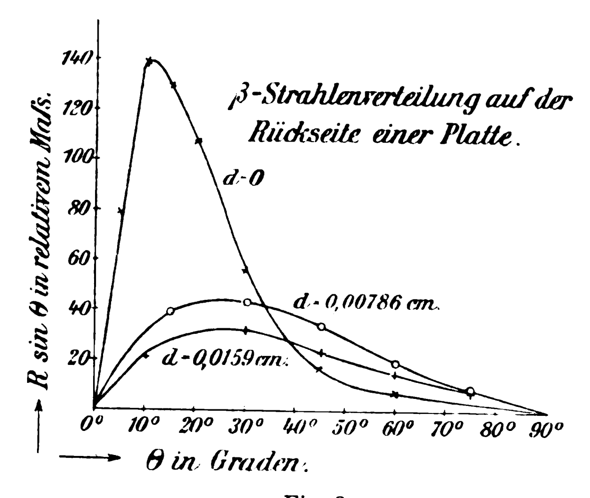


Fig. 8.

meters mit Bleidiaphragmen von verschiedener Öffnung bedeckte und die Entfernung Metallplatte — Elektrometer veränderte (vgl. Fig. 9). Bei der anfänglichen Strahlenverteilung drängte sich der größte Teil der Strahlen auf einen ziemlich engen Kegel zusammen. Wurde jetzt ein dünnes Aluminiumblech von 0,0095 cm Dicke unter den Löchern angebracht, so wurde die Intensität der nach den Seiten hingehenden Strahlung viel größer. Diese Intensitätsverteilung wurde durch ein weiteres Aluminiumblech von gleicher Dicke kaum mehr geändert. Durch ca. 0,01 cm Aluminium scheint also ein (angenähert) paralleles Bündel der ziemlich weichen *Ra E*-Strahlen bereits völlig zerstreut zu werden.

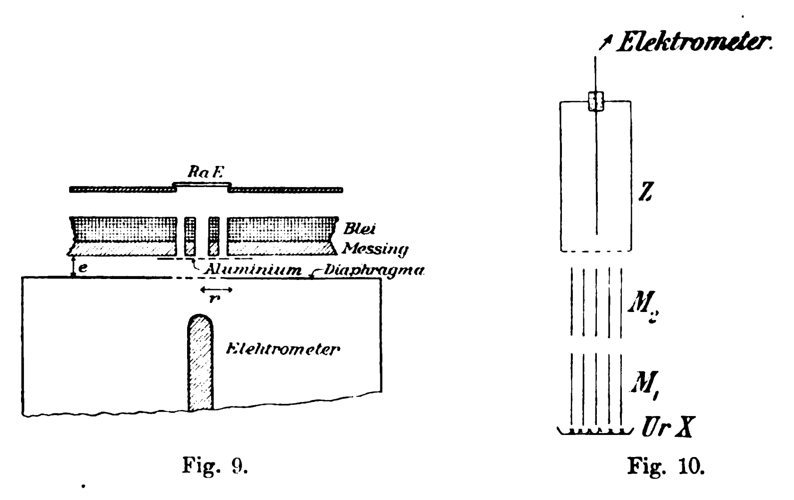


Fig. 9. Fig. 10.

Die Abhängigkeit der Streuung von der Dicke der durchstrahlten Substanz ist ausführlich von Crowther[5]) untersucht worden. Er ließ die von einer Schicht Uran X ausgehenden Strahlen durch geeignete Diaphragmen hindurchgehen und in einen Ionisationszylinder fallen (vgl. Fig. 10). Jedes Diaphragma (grid) besteht aus einem Bündel zusammengelöteter Messingröhren M_1 und M_2 von 3 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. Die beiden Diaphragmen stehen in 0,5 cm Entfernung so übereinander, daß jedesmal die Achsen zweier Röhren zusammenfallen. Wird nun in den Schlitz zwischen beiden Diaphragmen ein dünnes Blättchen geschoben, so wird die aus der ursprünglichen Richtung abgelenkte Strahlung durch die Röhrenwände absorbiert. Crowther gibt an, daß ein paralleles Strahlenbündel durch verhältnismäßig dünne Metallplatten — bei *Al* von 0,0015 cm, bei *Au* von

0,0002 cm Dicke — praktisch völlig zerstreut wird. Die Streuung selbst scheint nach einem Exponentialgesetz $J = J_0 \cdot e^{-\sigma d}$ vor sich zu gehen, wo der „Zerstreuungskoeffizient" σ für die untersuchten Substanzen ungefähr 13 mal so groß ist, als der aus der Formel $J_x = J_0 \cdot e^{-\mu x}$ nach den gebräuchlichen Methoden bestimmte Koeffizient μ.

III. Die Reflexion der β-Strahlen.

Bei einer Streuung werden die beeinflußten Teilchen nicht nur in einem spitzen Winkel zur ursprünglichen Richtung weiterfliegen; vielmehr wird sich ein Teil der zerstreuten Strahlen den ankommenden Teilchen direkt entgegen bewegen, d. h. es wird eine Reflexion der Strahlen stattfinden.

In der Literatur wird diese reflektierte Strahlung recht oft als „Sekundärstrahlung" bezeichnet. Wir wollen jedoch bei der hier benutzten Bezeichnung bleiben, da nicht der geringste Anhalt dafür vorhanden ist, daß durch Wirkung der β-Strahlen neue β-Strahlen ausgelöst werden. Die diesbezüglichen Versuche sind zwar meist mit den β-Strahlen des Radiums gemacht, die wegen ihrer Inhomogenität wenig zur exakten Entscheidung der Frage geeignet sind, ob man besser von einer „Sekundärstrahlung" oder „zerstreuten Primärstrahlung" spricht. Aber es geht z. B. aus den Versuchen von Allen[1]) und Kučera[11]) hervor, daß unter den ein- bis zweimal reflektierten Strahlen solche von gleichen Eigenschaften sind wie die ursprünglichen: von derselben Geschwindigkeit, von derselben Durchdringungsfähigkeit und demselben Ionisierungsvermögen in verschiedenen Gasen. Auch folgt aus Versuchen mit Kathodenstrahlen, z. B. aus denen Laubs (Ann. d. Phys. [4] **23**, 205, 1907), daß mit zunehmender Geschwindigkeit der Strahlen die Emission von sekundären Kathodenstrahlen abnimmt, daß also bei sehr schnellen Kathoden-, d. h. β-Strahlen höchstwahrscheinlich überhaupt keine Sekundärstrahlung vorhanden ist oder eine Sekundärstrahlung von so geringer Geschwindigkeit, daß sie nicht mehr ionisierend wirken kann („δ-Strahlung").

Die ersten Versuche über die Reflexion der β-Strahlen sind mit Hilfe der photographischen Methode gemacht und rühren wohl von Becquerel her. Es zeigte sich, daß eine photographische Platte besonders intensiv in der Nähe von Metalloberflächen geschwärzt wurde. Paschen[21]) machte die Beobachtung, daß hinter einem dünnen Platinstreifen, der direkt auf der photographischen Platte auflag und von Radiumstrahlen getroffen wurde, die Schwärzung intensiver war als unter direkter Wirkung der Strahlen. Auch dieser Effekt erklärt sich

ohne die Annahme von Sekundärstrahlen, sondern lediglich daraus, daß die Gelatine- bezw. Glasschicht einen Teil der von Platin hindurchgelassenen Strahlen reflektiert und diese wieder zum Teil von dem Platinstreifen reflektiert werden. Es wird also eine fortwährende Reflexion zwischen Glas und Metall stattfinden und dadurch die durch die Gelatineschicht hindurchgehende Strahlung trotz ihrer anfänglichen Schwächung durch die Platinfolie hinter dieser intensiver sein als die direkt wirkende Strahlung*).

Eine quantitative Beobachtung der reflektierten Strahlung ist wieder nach den früher genannten elektrischen Methoden möglich. Eve[7]), Mc Clelland[14]) u. a. benutzten eine Versuchsanordnung, die in Fig. 11 skizziert ist. Die Strahlen gingen von dem Radiumpräparat

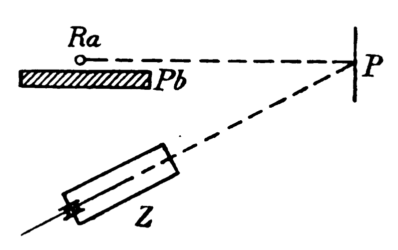


Fig. 11.

Ra aus, fielen auf eine Platte *P* und von da in ein Zerstreuungsgefäß *Z*, das von einer direkten Wirkung des Präparates durch die Bleiplatte *Pb* geschützt ist. — Um auch die Intensität der primären Strahlung zu messen, um also ein absolutes Maß für die reflektierte Strahlung zu bekommen, ersetzte Mc Clelland[16]) die Platte *P* zeitweise durch ein zweites Zerstreuungsgefäß von gleicher Form wie *Z*. Einfacher ist die Versuchsanordnung von Schmidt[27]), die freilich nur die Gesamtintensität der reflektierten Strahlung gibt. Schmidt legt auf ein oben offenes Zerstreuungsgefäß eine mit der aktiven Materie bedeckte Platte und auf die aktive Materie das zu untersuchende Material. Der reflektierte Teil der Strahlung wurde aus dem Zuwachs

*) Ähnlich erklärt sich ein Experiment von Schmidt[30]). Es wurde auf ein Zerstreuungsgefäß eine Bleiplatte von ca. 0,04 mm Dicke gelegt, die auf ihrer Oberseite mit einer dünnen Schicht *Ur X* bedeckt war. Die im Elektroskop gemessene Strahlungsintensität mag unter diesen Verhältnissen gleich 100 gesetzt werden. Wurde jetzt eine dicke Bleiplatte über das *Ur X* gelegt, so stieg die im Elektroskop gemessene Strahlungsintensität auf ca. 206, also um 106%.

der Ionisation im Zerstreuungsgefäß bestimmt. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß durch die mehrfache Reflexion zwischen den beiden Metallschichten über und unter der aktiven Materie mehr Strahlen in das Meßgefäß hineingelangen, als bei einer einmaligen Reflexion (vgl. Anm. auf S. 472). Der absolute Wert der reflektierten Strahlung ist also auf diese Weise nur schwer zu bestimmen. Auch bei der Mc Clelland-schen Methode hat das seine Schwierigkeit, da die Intensität der von dem Reflektor in einer bestimmten Richtung fliegenden Teilchen von einer ganz anderen Größenordnung als die direkte Strahlung ist. Den nach beiden Methoden gefundenen Werten haften deshalb sicher noch manche Ungenauigkeiten an.

Mc Clelland[16, 19]) untersuchte, wie die Intensität der unter einem bestimmten Winkel von der reflektierenden Platte ausgehenden

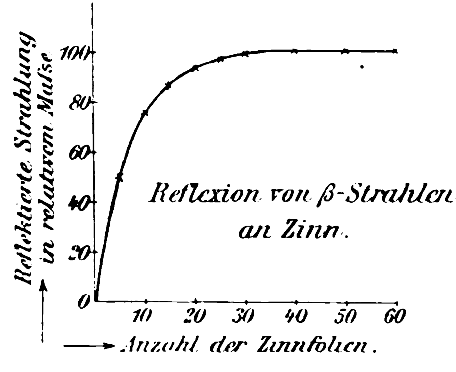


Fig. 12.

Strahlung vom Einfallswinkel der primären Strahlung abhängt. Er fand, daß bei senkrechter Inzidenz die Strahlungsintensität beinahe exakt mit dem Kosinus des Austrittswinkels abnimmt; bei schräger Inzidenz liegt das Maximum des Effektes in der Einfallsebene auf der anderen Seite vom Einfallslot, als der einfallende Strahl. Für die Strahlenverteilung kommt hier noch die besondere Art des Reflektors in Betracht: sie ist z. B. bei Blei etwas anders als bei Aluminium.

Mc Clelland[14]) untersuchte auch die Abhängigkeit der reflektierten Strahlung von der Plattendicke. Er brachte an Stelle von P (Fig. 10) Zinnfolien verschiedener Dicke und fand, daß mit zunehmender Plattendicke die Intensität der reflektierten Strahlung rasch ansteigt und sich asymptotisch einem Grenzwert nähert (vgl. Fig. 12). Es ist das ein Beweis, daß die reflektierten Strahlen aus einer gewissen Tiefe

des bestrahlten Körpers stammen, daß wir also keine Oberflächenreflexion, sondern Volumreflexion vor uns haben. Mc Clellands Versuche sind von Kučera [11]) mit Papier als Reflektor und von Schmidt [27, 28]) unter Benutzung homogener β-Strahlen (*UrX*, *AcB*) mit verschiedenen Metallen als Reflektoren bestätigt worden (vgl. weiter unten Fig. 14).

IV. Theorie des Durchgangs der β-Strahlen durch Materie.

a) Aufstellung und Lösung der Differentialgleichungen.

Wenn wir die reflektierte Strahlung als zerstreute Primärstrahlung auffassen und berücksichtigen, daß beim Durchgang der β-Strahlen durch Materie außer einer völligen Vernichtung von Strahlungsenergie eine intensive Streuung statthat, so werden wir dazu geführt, den Vorgang des Durchgangs der Strahlen durch Materie und den Vorgang der Reflexion von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu betrachten. Das hat zuerst Mc Clelland [16]) getan. Er ging bei seinen theoretischen Überlegungen von der Annahme aus, daß in jedem Volumelement eine der absorbierten Strahlung proportionale Sekundärstrahlung*) erzeugt

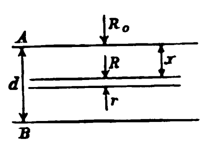


Fig. 13.

wird. Die Sekundärstrahlen werden in genau derselben Weise beeinflußt wie die Primärstrahlen; es wird also in jedem Volumelement ein bestimmter Prozentsatz davon absorbiert und eine der absorbierenden Menge proportionale Tertiärstrahlung erzeugt. Auch die tertiären und alle weiterhin erzeugten Strahlen sollen sich genau so wie die Primärstrahlen verhalten. Wenn nun die Strahlung R_0 senkrecht auf die Oberfläche A der Platte von der Dicke AB auffällt (vgl. Fig. 13), so gilt nach Mc Clelland für die pro Flächeneinheit herabströmende Energie R:

$$\frac{dR}{dx} = -\mu R + \frac{\mu k}{2} R + \frac{\mu k}{2} r, \tag{6}$$

*) Ob man eine „Sekundärstrahlung" oder eine „zerstreute Primärstrahlung" annimmt, ist formal gleichgültig. Prinzipiell sind natürlich die beiden Annahmen grundverschieden.

und für die heraufströmende Energie:

$$-\frac{dr}{dx} = -\mu r + \frac{\mu k}{2} r + \frac{\mu k}{2} R. \tag{7}$$

Hier bedeutet μ den „wahren Absorptionskoeffizienten", also den Absorptionskoeffizienten, wenn keine Sekundärstrahlung vorhanden wäre, und k das Verhältnis der in der Schicht dx entstehenden Sekundärstrahlenergie zu der in derselben Schicht absorbierten Primärstrahlenergie.

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichungen (6) und (7) ist ein Maß für die absorbierte Energie; das zweite drückt aus, daß das k-fache der absorbierten Energie als Sekundärstrahlung wieder frei wird, von der sich angenähert die eine Hälfte nach oben, die andere nach unten fortpflanzt. Das dritte Glied in Gl. (6) rührt daher, daß in der betrachteten Schicht die Menge μr der aufwärts fließenden Energie absorbiert wird und davon die Menge $(\mu k/2) \cdot r$ als Sekundärstrahlung nach unten geht. In Gl. (7) hat das dritte Glied eine ganz ähnliche Bedeutung.

Die allgemeine Lösung der Gl. (6) und (7) ist*):

$$R = A e^{\mu \sqrt{1-k} \cdot x} + B e^{-\mu \sqrt{1-k} \cdot x} \tag{8}$$

$$r = \frac{2}{k} \left\{ A e^{\mu \sqrt{1-k}\, x} \left[1 - \frac{k}{2} + \sqrt{1-k} \right] + B e^{-\mu \sqrt{1-k}\, x} \left[1 - \frac{k}{2} - \sqrt{1-k} \right] \right\}, \tag{9}$$

wo sich die Konstanten A und B aus den Grenzbedingungen bestimmen lassen, daß durch die obere Fläche die gesamte nach unten gehende Strahlung hindurchgeht, und daß von der unteren Fläche keine Sekundärstrahlung nach oben ausgesandt wird, daß also für

$x = 0 : R = R_0 = 1$ (Intensität der einfallenden Strahlung $= 1$)

und für

$$x = D \text{ (} D \text{ Plattendicke)} : r = 0$$

ist. Berücksichtigt man das und geht zur Grenze über, indem man die durch die Oberfläche nach oben austretende, d. h. die reflektierte, und

*) Mc Clelland selbst ist bei der Lösung seiner Differential-Gl. (6) und (7) ein Fehler unterlaufen, da er bei Auswertung der Integrationskonstanten A und B die Unabhängige mit der Grenze verwechselte. Die richtige Lösung der Differentialgleichung verdanke ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Professor E. Neumann-Marburg, der mich auch darauf aufmerksam machte, daß sich aus den Mc Clellandschen und den von mir aufgestellten Differentialgleichungen (11) und (12) dasselbe Resultat ableiten läßt.

die durch die untere Grenzfläche nach unten gehende, also die hindurchgelassene Strahlung auswertet, so erhält man:

$$\varrho = r_{(x=0)} = \frac{p\,(1 - e^{-2\mu\sqrt{1-k}\,.\,D})}{1 - p^2 e^{-2\mu\sqrt{1-k}\,.\,D}} \tag{10}$$

$$\delta = R_{(x=D)} = (1-p^2) \cdot \frac{e^{-\mu\sqrt{1-k}\,.\,D}}{1 - p^2 e^{-2\mu\sqrt{1-k}\,.\,D}}\,. \tag{11}$$

wo

$$p = \frac{2}{k}\left(1 - \frac{k}{2} - \sqrt{1-k}\right) \tag{12}$$

gesetzt ist. Gl. (10) und (11) geben uns eine Beziehung von ϱ und δ, der reflektierten und durchgelassenen Strahlung, zur durchstrahlten Schichtdicke D.

Schmidt[27]) kam zur Lösung dieses Problems auf einem etwas anderen Wege. Er machte folgende Annahmen:

1. In der Schicht dx wird von der hindurchgehenden Strahlung i die Menge $\alpha \cdot i \cdot dx$ absorbiert, d. h. in eine andere Energieform umgesetzt, und

2. die Menge $\beta \cdot i\,.\,dx$ reflektiert, d. h. in entgegengesetzter Richtung mit der gleichen Geschwindigkeit zurückgeworfen.

3. α und β sind Konstanten, die einer bestimmten Strahlenart und einem bestimmten Material charakteristisch sind.

4. Die reflektierte Strahlung verhält sich in bezug auf Absorption und Reflexion genau so wie die primäre Strahlung.

5. Oberflächeneffekte sind nicht vorhanden: wir haben nur „Volumreflexionen" vor uns.

6. Ebenfalls ist eine eigentliche Sekundärstrahlung nicht vorhanden; zu den primären β-Teilchen kommen also neue, aus der durchstrahlten Materie stammende Elektronen nicht hinzu, oder sie haben, wenn sie wirklich entstehen, eine so geringe Geschwindigkeit, daß ihre ionisierende Wirkung zu vernachlässigen ist.

7. Von einer Streuung der Strahlung wird abgesehen; es wird also nur eine senkrecht zur Plattenoberfläche nach unten und oben gehende Strahlung angenommen.

Während die meisten dieser Annahmen höchstwahrscheinlich ganz allgemeine Gültigkeit haben und sich den wirklichen Verhältnissen gut anpassen, sind die Annahmen, daß keine Streuung stattfindet und die reflektierten Strahlen in der gleichen Richtung zurückgehen, nur gemacht, um das Problem rechnerisch verfolgen zu können. In Wirklichkeit wird die Streuung einen großen Einfluß haben und überhaupt

von der Reflexion nicht zu trennen sein. Denn von einem Parallelstrahlenbündel wird nur ein verhältnismäßig kleiner Teil in derselben Richtung weitergehen und der größte Teil aus der ursprünglichen Richtung durch Kräfte abgelenkt werden, die zwischen den β-Teilchen und den Atomen, bez. den an diesen haftenden Elektronen wirken.

Unter diesen Voraussetzungen bekommt man für die reflektierte Strahlungsenergie ϱ und die durchgelassene Strahlungsenergie δ die Differentialgleichungen:

$$\frac{d\varrho}{dx} = \beta\delta^2 \tag{13}$$

$$\frac{d\delta}{dx} = -(\alpha+\beta)\,\delta + \beta\cdot\delta\cdot\varrho. \tag{14}$$

wo x die durchstrahlte Schichtdicke bedeutet. Die Lösung dieser Differentialgleichung läßt sich in der Form schreiben:

$$\varrho = \frac{p\,(1-e^{-2\mu x})}{1-p^2\,e^{-2\mu x}}, \tag{15}$$

$$\delta = \frac{e^{-\mu x}}{1-p^2\cdot e^{-2\mu x}}\cdot(1-p^2), \tag{16}$$

wo die hier auftretenden Konstanten μ und p mit α und β durch die Gleichungen verbunden sind:

$$\alpha = \mu\cdot\frac{1-p}{1+p} \text{ und } \beta = 2\mu\cdot\frac{p}{1-p^2}\cdot \tag{17}$$

Die Gl. (15) und (16) sind unter entsprechender Berücksichtigung der verschiedenen Bezeichnungen mit den nach den Mc Clellandschen Differentialgleichungen (6) und (7) abgeleiteten Gl. (10) und (11) identisch.

Die in Gl. (15) und (16) vorkommenden Konstanten μ und p haben deshalb besonderes Interesse, da sie experimentell leicht zu ermitteln sind. Wird $x=\infty$, so wird aus (15):

$$\varrho = p.$$

p ist also der Teil der einfallenden Strahlungsintensität, der von einer sehr dicken Platte reflektiert wird. — Da p stets kleiner ist als 1, kann für nicht zu kleine x in (16) $p^2\cdot e^{-2\mu x}$ gegen 1 vernachlässigt werden. Dann wird:

$$\delta = (1-p^2)\,e^{-\mu x}. \tag{18}$$

Das ist das längst bekannte für homogene β-Strahlung gültige Exponentialgesetz (1).

μ ist, wie aus Gl. (17) hervorgeht, ein Maß für die absorbierte und reflektierte Energie, nicht für die absorbierte Energie allein. —

Wir hatten deshalb für $1/\mu$ die Bezeichnung „Durchdringungsfähigkeit" gewählt.

IV. b) Vergleich der theoretischen und experimentellen Resultate.

Die Gl. (15) und (16) geben die experimentellen Tatsachen wenigstens qualitativ wieder. In Fig. 14 ist ein Vergleich der experimentellen Werte für die reflektierte Strahlung mit den nach Gl. (15) berechneten Werten gegeben. Es ist daraus zu ersehen, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die schweren Metalle besser ist als für die leichten.

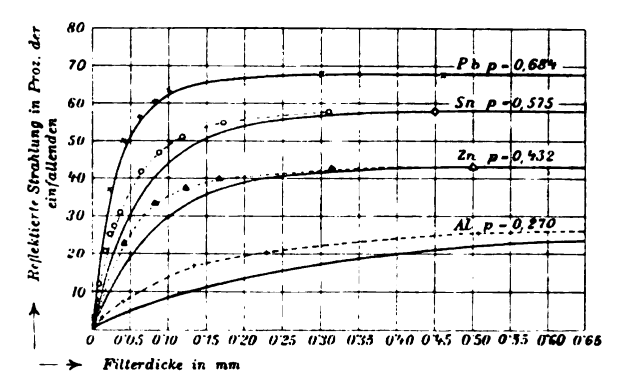


Fig. 14.

Das Exponentialgesetz (16) bezw. (1) für die durchgehende Strahlung ist für größere Filterdicken innerhalb bestimmter Grenzen ja von verschiedenen Seiten bestätigt worden. Berücksichtigt man den Nenner in Gl. (16), so ergibt die Rechnung für sehr kleine Filterdicken einen steileren Abfall als es dem Exponentialgesetz für größere Filterdicken entspricht. Doch macht sich dieser Abfall nur bei großem p ($> 0{,}5$) deutlich bemerkbar. Da nun Metalle mit hohem Atomgewicht die einfallende Strahlung stark reflektieren, bei ihnen p also groß ist, so erklärt sich hierdurch, daß Crowther[4]) eine anfängliche Abweichung vom Exponentialgesetz nur bei bestimmten Metallen fand (vgl. Fig. 3). Schmidt[27]) hat einen direkten Vergleich zwischen experimentell gefundenen und nach Gl. (16) berechneten Kurven angestellt und unter Berücksichtigung gewisser Fehlerquellen eine befriedigende Übereinstimmung bekommen (vgl. Fig. 15).

Wenn die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment

keine völlige ist, so liegt das an den Vernachlässigungen, die bei Aufstellung der Differentialgleichung (13) und (14) gemacht sind. Der hauptsächlichste Faktor, der bei dem Durchgang der β-Strahlung in Betracht kommt, ist ihre Streuung nach allen Seiten. Wenn wir diese Streuung nach allen Seiten außer acht ließen und bloß Bewegung nach einer Richtung annahmen, so ist eigentlich zu verwundern, daß sich Gesetze für die durchgehende und reflektierte Strahlung so gut durch die Gl. (15) und (16) darstellen lassen. Man wird deshalb aus der annähernden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment rückwärts schließen

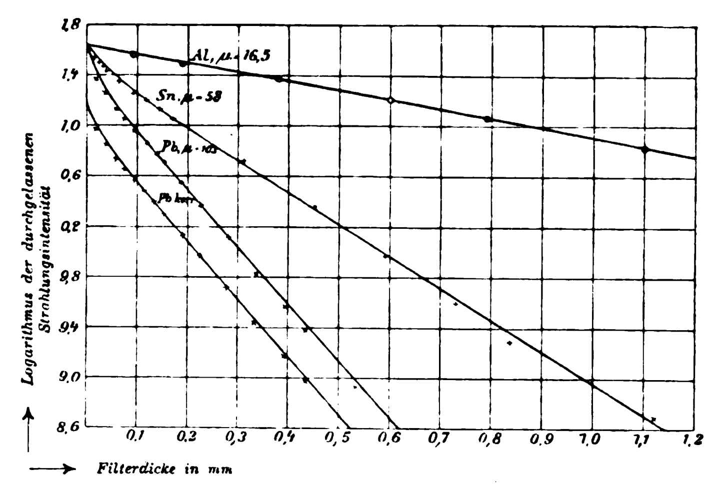


Fig. 15.

können, daß die bei der Aufstellung der Differentialgleichungen gemachten Annahmen für eine nach allen Seiten gleichmäßig verteilte Strahlung gelten. Bei den meisten Versuchsanordnungen sind die Messungen ja auch mit einer nach allen Seiten gleichmäßig verteilten Strahlung gemacht; denn wenn man auch wirklich anfänglich parallele Strahlen hat, so wird durch verhältnismäßig dünne Schichten Materie sehr bald eine gleichmäßige Verteilung erreicht sein (Schmidt[26]).

IV. c) Analoges Verhalten von diffus zerstreutem Licht und β-Strahlung.

Der Durchgang der β-Strahlen durch Materie ist wohl am besten mit dem Durchgang des Lichtes durch ein diffus zerstreuendes Medium zu vergleichen. Hier gilt bei beleuchteten und selbst leuchtenden

Körpern das sog. Lambertsche Gesetz: die von einem Flächenelement unter einem spitzen Winkel zur Normale austretende Strahlungsintensität ist proportional dem Kosinus dieses Winkels. Schmidt[29]) vermutet deshalb, daß bei gleichmäßiger Verteilung der β-Strahlen dasselbe Gesetz gilt. Zum Beweise für seine Annahme führt er die oben genannten Experimente Mc Clellands [16, 19]) (vgl. das im Anschluß an Fig. 11 Gesagte) und Photographien Greinachers[9]) an. Diese waren durch Auflegen uranhaltiger Stücke von prismatischer Form auf photographische Platten erhalten und zeigten eine ungleichmäßige Verteilung der Strahlung: an jeder Ecke ist eine nicht geschwärzte Partie, welche ziemlich mit der direkten Verlängerung der Seiten begrenzt ist und um so deutlicher hervortritt, je spitzer der Winkel ist. Eine derartige Verteilung ist nach dem Lambertschen Gesetz zu erwarten.

Ob im Bereich der Optik bei diffus zerstreuenden Medien auch ein Exponentialgesetz für die durchgehende Strahlung gilt, ist experimentell noch nicht entschieden worden. Bei Licht absorbierenden Medien können wir rechnerisch verfolgen, daß die Strahlung, die von einem leuchtenden Punkte an der Oberfläche einer Platte ausgeht, nicht nach einem Exponentialgesetz von der Platte durchgelassen wird. Auf Grund dieser Rechnungen können wir dann indirekt den Schluß ziehen, daß die Vorgänge der geradlinigen Ausbreitung des Lichtes durch absorbierende Medien und der Vorgang des Durchgangs der β-Strahlen durch Materie durchaus verschiedener Natur sind. Wir müssen uns vorstellen, daß die β-Teilchen in Zickzacklinien zwischen den einzelnen Atomen hindurchfliegen. Die „mittlere Weglänge“ eines fliegenden Elektrons wird dabei von seiner Geschwindigkeit und der Art der durchsetzten Materie abhängen (Schmidt[27])).

Natürlich müssen hier noch weitere Versuche einsetzen, um die Grundlage für die rechnerische Verfolgung dieses Vorganges zu bieten.

V. Abhängigkeit der Absorption und Reflexion von Atomgewicht und Dichte.

a) Gesetzmäßigkeiten für die reflektierte Strahlung.

Wir hatten betont, daß die Durchdringungsfähigkeit $1/\mu$ und die maximale reflektierte Strahlung p Konstanten sind, die außer von der Geschwindigkeit der β-Teilchen in hohem Grade von der durchsetzten Materie abhängig sind. — Eine große Anzahl Substanzen sind auf ihre Durchlässigkeit und ihr Reflexionsvermögen geprüft worden. Dabei

haben sich sehr merkwürdige Beziehungen zu Atomgewicht und Dichte der bestrahlten Substanzen ergeben.

Auf den Zusammenhang zwischen reflektierter Strahlung (Sekundärstrahlung) und Atomgewicht hat wohl zuerst Mc Clelland[14—19]) in ausführlichen Untersuchungen hingewiesen. Seine Ergebnisse sind in Tab. 3 und Fig. 16 zusammengefaßt und beziehen sich auf Versuche, die mit den inhomogenen Radiumstrahlen gemacht sind[16]). Die in der Tabelle eingeklammerten Zahlen sind nicht direkt bestimmt (vgl. V. d).

Tabelle 3.

Substanz	Atom-gewicht*)	100·p	Substanz	Atom-gewicht	100·p
Kohle	12,00	15	Molybdän . .	96,0	39,5
Natrium . . .	23,05	21,5	Silber	107,93	41
Magnesium .	24,36	21,5	Kadmium . .	112,4	41,5
Aluminium .	27,1	24	Zinn	119,0	42,5
Phosphor . .	31,0	26,5	Antimon . . .	120,2	42,5
Schwefel . .	32,06	27	Jod	126,97	43
Kalium . . .	39,15	27	Barium . . .	137,4	(43)
Calcium . . .	40,1	27,5	Cer	140,25	(43,5)
Chrom . . .	52,1	31,5	Didym . . .	(142)	(43,5)
Eisen	55,9	33	Wolfram . . .	184	44
Nickel . . .	58,7	34	Platin	194,8	47
Kobalt . . .	59,0	34	Quecksilber . .	200,0	48,5
Kupfer . . .	63,6	36	Blei	206,9	49
Zink	65,4	36,5	Wismut . . .	208,0	49
Arsen	75,0	36,5	Uran	238,5	50,5
Selen	79,2	37			

Aus Tab. (3) und Fig. (16) geht hervor, daß die reflektierte Strahlung mit zunehmendem Atomgewicht ansteigt, und daß sich die verschiedenen Elemente nach ihrem Reflexionsvermögen in bestimmte Gruppen einteilen lassen, die mit den Perioden des periodischen Systems übereinstimmen (sog. Mc Clellandsche Regel).

Eve[7]) hatte bereits vor Mc Clelland eine große Reihe verschiedenartiger, z. T. aber chemisch sehr schlecht definierter Substanzen (Schiefer, Granit, Papier) auf ihr Reflexionsvermögen untersucht. Auch Kučera[11]) hat derartige Messungen mit verschiedenen Substanzen angestellt. Er gibt eine Zusammenstellung seiner, der Eveschen und der Mc Clelland-

*) Nach der Internationalen Atomgewichtstabelle 1908.

schen Werte*) (vgl. Tab. 4), aus denen hervorgeht, daß die Übereinstimmung in den Resultaten dieser Forscher nicht besonders befriedigend ist. Es liegt das wohl vor allem daran, daß bei den inhomogenen β-

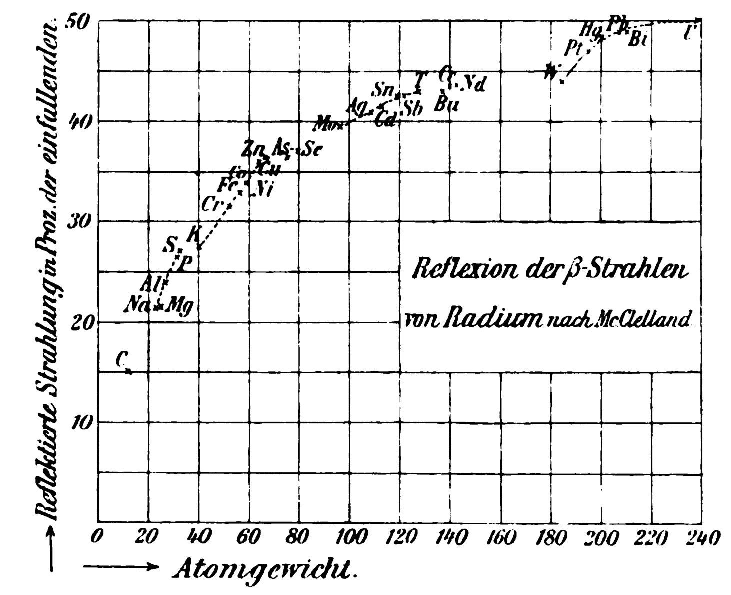


Fig. 16.

Strahlen des Radiums die jeweilige Versuchsanordnung auf die gefundenen Werte von starkem Einfluß ist.

Tabelle 4.

Reflektor	Relative Intensität der Ionisation		
	Kučera	Eve	Mc Clelland
Blei	1000	1000	1000
Platin	932	—	920
Zink	622	560	650
Kupfer	595	560	640
Nickel	587	—	—
Eisen	541	530	620
Aluminium . . .	315	300	330
Glas	292	312	310
Ebonit	212	227	270

*) Aus Mc Clellands erster Arbeit. Die in Tabelle (3) mitgeteilten Zahlenwerte sind der jüngsten Veröffentlichung Mc Clellands über diesen Gegenstand entnommen.

Righi[22]) konnte auf eine ganz andere Weise zeigen, daß das Reflexionsvermögen der verschiedenen Substanzen innerhalb weiter Grenzen schwankt. Er brachte die zu untersuchenden Platten in ein luftleeres Gefäß und bestimmte die negative Ladung, die sie unter Bestrahlung mit Radiumstrahlen annahmen. Er gibt folgende Zusammenstellung an: (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5.

Substanz	Negative Ladung	Substanz	Negative Ladung
Kohle	53	Silber	33
Aluminium . . .	46	Zinn	32
Schwefel	45	Tellur	27
Eisen	43	Platin	(21)
Nickel	41	Blei	26
Kupfer	40	Wismut	23
Zink	40		

Aus Tab. (5) geht hervor, daß die negative Aufladung eines Körpers um so größer wird, je kleiner sein Atomgewicht ist, daß also von den

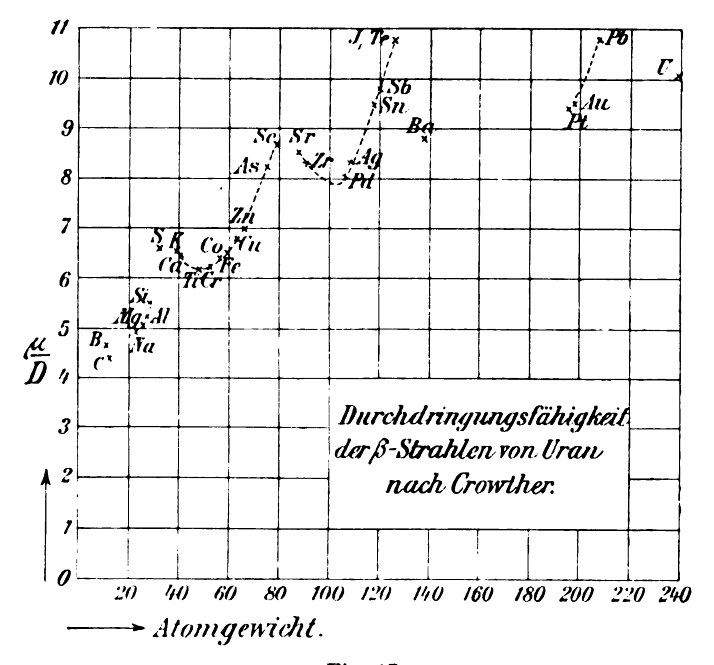


Fig. 17.

Substanzen mit kleinem Atomgewicht am wenigsten von der einfallenden Strahlung reflektiert wird.

V. b) Gesetzmäßigkeiten für die durchgehende Strahlung.

Daß die Durchdringungsfähigkeit einer bestimmten Strahlenart ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigt, wurde von Crowther[4]) an zahlreichen Substanzen mit Uranstrahlen nachgewiesen. Seine Resultate sind in Tab. 6 und Fig. 17 zusammengestellt. Die in der Tabelle eingeklammerten Zahlen sind nicht direkt bestimmt (vgl. V. d).

Tabelle 6.

Substanz	Atomgewicht	μ/D	Substanz	Atomgewicht	μ/D
Bor	11,0	4,65	Arsen	75,0	8,2
Kohle	12,00	4,4	Selen	79,2	8,65
Natrium . . .	23,05	4,95	Strontium . .	87,6	(8,5)
Magnesium . .	24,36	5,1	Zirkon . . .	90,6	8,3
Aluminium . .	27,1	5,26	Palladium . .	106,5	8,0
Phosphor . . .	31,0	6,1	Silber	107,93	8,3
Silicium . . .	28,4	5,5	Zinn	119,0	9,46
Schwefel . . .	32,06	6,6	Antimon . . .	120,2	9,8
Kalium	39,15	6,53	Tellur	127,6	10,8
Calcium . . .	40,1	6,47	Jod	126,97	10,8
Titan	48,1	6,2	Barium . . .	137,4	(8,8)
Chrom	52,1	6,25	Platin	194,8	9,4
Eisen	55,9	6,4	Gold	197,2	9,5
Kobalt	59,0	6,48	Blei	206,9	10,8
Kupfer	63,6	6,8	Uran	238,5	(10,1)
Zink	65,4	6,95			

Aus Tab. 6 geht hervor, daß sich die verschiedenen Elemente nach ihrer auf die Masseneinheit bezogenen Durchlässigkeit (μ/D = reziproke Durchdringungsfähigkeit durch Dichte) ebenfalls in die bekannten Gruppen des periodischen Systems einteilen lassen. Die Elemente jeder einzelnen Gruppe lassen sich auf Kurven anordnen, die konvex gegen die Abszissenachse sind.

Nach Tab. 6 nimmt μ/D i. a. mit wachsendem Atomgewicht zu. Daß dies auch bei den β-Strahlen anderer Radioelemente der Fall ist, geht aus Beobachtungen von Godlewski[8]), Strutt[32]) und Rutherford[33]) hervor. In der Tab. 7 sind die von Godlewski mit Aktiniumstrahlen gefundenen Resultate mit denen zusammengestellt, die Rutherford mit Uranstrahlen und Strutt mit Radiumstrahlen erhalten hatte.

Die Struttschen Zahlen sind wegen der komplexen Natur der Radiumstrahlen natürlich nur als Mittelwerte anzusehen.

Tabelle 7.

Substanz	Aktinium		Uranium		Radium	
	μ	μ/D	μ	μ/D	μ	μ/D
Aluminium .	32,7	12,9	14,0	5,4	11,6	4,30
Glimmer . .	33,0	12,0	17,2	5,1	10,8	3,90
Messing . .	108	13,1	—	—	—	—
Kupfer . .	139	15,9	60	7,0	49,2	5,50
Zinnfolie . .	154	15,7	—	—	51,2	7,01
Blei	163	14,1	122	10,8	62,5	5,48

Ein Vergleich der Rutherfordschen Zahlen für Radium in Tab. 7 mit den Crowtherschen in Tab. 6 läßt wieder erkennen, daß ziemliche Abweichungen vorhanden sind. Höchstwahrscheinlich liegt das an den verschiedenen Versuchsanordnungen.

Auch aus den bereits erwähnten Versuchen von Seitz[31]), der die durch Platten verschiedenen Materials hindurchgehende Elektrizitätsmenge maß, folgt, daß μ/D mit wachsendem Atomgewicht ansteigt. Greift man von den Werten, die Seitz für die Durchlässigkeit von Zinn für Radiumstrahlen angibt, den Wert $\mu = 73{,}0 \text{ cm}^{-1}$ heraus und berücksichtigt die übrigen Zahlenabgaben, so kommt man zu folgender Tabelle:

Tabelle 8.

Substanz	μ/D	Substanz	μ/D
C	5,38	Sn	10,0
Al	6,40	Pt	11,9
S	7,47	Au	12,0
Fe	7,75	Pb	13,4
Ag	10,0		

Man sieht hieraus wieder, wie ähnlich die Resultate für die durchgehende Elektrizitätsmenge und für den von ihr bedingten Ionisationseffekt sind.

V. c. Gesetzmäßigkeiten für den „wahren Absorptionskoeffizienten" und den „Reflexionskoeffizienten".

Gleichzeitige Beobachtungen am selben Material über die durchgehende und reflektierte Strahlung sind mit Uran-X- und Aktinium-

strahlen von Schmidt[27]) durchgeführt. Er gibt folgende Zusammenstellungen.

Tabelle 9.

Durchgang der Uran-β-Strahlen durch Materie.

A Atomgewicht, *D* Dichte, $1/\mu$ Durchdringungsfähigkeit, *p* maximale reflektierte Strahlung, α „wahrer Absorptionskoeffizient", β „Reflexionskoeffizient".

	A	D	μ in cm	$\frac{\mu}{D}$	$100p$	α in cm^{-1}	β in cm^{-1}	$\frac{\alpha}{D}$	$\frac{\beta}{D}$	$\frac{\alpha}{D}\cdot\sqrt[3]{A}$	$\frac{100\,\beta}{A\,.\,D}$
Mg	24,36	1,74	10,5	6,03	25,5	6,30	5,76	3,62	3,30	10,4	13,6
Al	27,1	2,65	15,0	5,66	27,0	8,65	9,63	3,26	3,64	10,9	12,2
Fe	55,9	7,80	57	7,32	40,8	24,0	55,9	3,08	7,16	11,8	12,8
Ni	58,7	8,90	66	7,42	43,4	26,1	70,5	2,94	7,92	11,5	13,5
Co	59,0	8,5	61	7,17	41,0	25,7	60,0	3,02	7,07	11,8	11,9
Cu	63,6	8,93	66	7,39	42,5	27,0	70,0	3,03	7,83	12,0	12,4
Zn	65,4	7,19	52,5	7,31	43,2	21,6	56,0	3,00	7,80	12,1	11,9
Pd	106,5	11,9	103	8,66	55,0	30,0	160	2,52	13,4	11,9	12,7
Ag	107,93	10,5	90	8,56	55,3	26,0	144	2,48	13,7	11,8	12,8
Sn	119,0	7,30	58	7,95	57,5	15,6	100	2,14	13,7	10,5	11,6
Pt	194,8	21,5	200	9,30	66,0	41,0	468	1,90	21,8	11,0	11,2
Au	197,2	19,3	187	9,70	68,4	36,2	480	1,88	24,9	11,0	12,6
Pb	206,9	11,4	103	9,12	68,4	19,3	266	1,69	23,3	10,0	11,3
Bi	208,0	9,8	92,5	9,45	70,0	16,3	254	1,66	25,9	9,8	12,5

Tabelle 10.

Durchgang von Aktinium-β-Strahlen durch Materie.

	A	D	μ in cm^{-1}	$\frac{\mu}{D}$	$100p$	α in cm^{-1}	β in cm^{-1}	$\frac{\alpha}{D}$	$\frac{\beta}{D}$	$\frac{\alpha}{D}\cdot\sqrt[3]{A}$	$\frac{100\,\beta}{A\,.\,D}$
Mg	24,36	1,74	22,0	12,6	20,4	14,5	9,4	8,34	5,40	24,0	22,2
Al	27,1	2,65	30,6	11,5	21,8	19,7	13,9	7,42	5,25	22,3	19,5
Fe	55,9	7,80	98,5	12,6	33,4	49,2	74,1	6,31	9,51	24,1	17,0
Ni	58,7	8,90	114	12,8	34,3	55,7	89,0	6,26	10,0	24,4	17,0
Co	59,0	8,5	105	12,4	34,2	51,5	81,4	6,06	9,59	23,6	16,2
Cu	63,6	8,93	112	12,5	35,2	53,6	90,0	6,01	10,07	24,0	15,9
Zn	65,4	7,19	94,5	13,1	36,6	43,8	79,6	6,10	11,1	24,7	17,0
Pd	106,5	11,9	168	14,1	45,8	62,5	195	5,25	16,3	24,8	15,4
Ag	107,93	10,5	150	13,9	46,9	54,2	180	5,17	17,2	24,6	15,8
Sn	119,0	7,3	106	14,5	47,0	38,2	129	5,23	17,7	25,7	15,0
Pt	194,8	21,5	316	14,7	57,6	85,0	546	3,95	25,4	22,9	13,0
Au	197,2	19,3	298	15,1	58,3	78,5	526	4,06	27,2	23,7	13,8
Pb	206,9	11,4	172	15,1	58,3	45,3	304	3,97	26,7	23,5	13,0
Bi	208,0	9,8	156	15,9	60,0	39,0	293	3,98	29,9	23,5	14,4

Wenn wir diese Resultate mit denen anderer Beobachter vergleichen, so fallen uns zunächst wieder die großen Unterschiede in den experimentell bestimmten Zahlenwerten auf. — Die von Mc Clelland für die maximale reflektierte Strahlungsenergie angegebenen Werte (Tab. 3) p sind sämtlich ca. 0,7 bezw. 0,9 mal so groß, als die der Tab. 9 und 10. Das mag an der Verschiedenheit der benutzten Strahlen liegen. Aber sicher ist auch der Umstand daran schuld, daß der Absolutwert der reflektierten Strahlung überhaupt schwer zu bestimmen ist und von der Versuchsanordnung abhängen muß. Denn hier muß es etwas ausmachen, ob man mit ursprünglich parallelen (Mc Clelland) oder mit ursprünglich nach allen Seiten gleichmäßig verteilten Strahlen (Schmidt) experimentiert, weil die Wahrscheinlichkeit, daß Teilchen unter einem bestimmten Winkel reflektiert werden, für schräg und senkrecht zur Oberfläche auffliegende Teilchen verschieden ist. Das geht z. B. aus den neuesten Versuchen Mc Clellands [17]) hervor, die wir bereits an anderer Stelle erwähnten (vgl. III).

Auch die Werte von μ/D zeigen gegen die von Crowther und Rutherford ziemliche Unterschiede. Auffällig sind die Unterschiede z. B. beim Zinn; aber sie sind gerade bei diesem Metalle erklärbar. Denn Zinn hat ein hohes Atomgewicht, also ein starkes Reflexionsvermögen. Deshalb sind, wie im Anschluß an Gl. (16) auseinandergesetzt ist, die anfänglichen Abweichungen vom Exponentialgesetz besonders stark ausgeprägt. Außerdem wird auf den absoluten Wert von μ/D, genau so wie auf den von p, die anfängliche Strahlenverteilung von Einfluß sein: es wird etwas ausmachen, ob man z. B. mit einer sehr dünnen Schicht Uran X oder mit einem Uransalz gewöhnlicher Konzentration die Messungen durchführt (vgl. auch Fig. 5).

Aus den Tabellen 9 und 10 ist zu erkennen, daß p und μ/D i. a. mit wachsendem Atomgewicht ansteigen. Für den „wahren Absorptionskoeffizienten" α und den Reflexionskoeffizienten β der Gl. (17) scheinen ebenfalls gewisse einfache Gesetzmäßigkeiten zu gelten. Der Quotient α/D nimmt im allgemeinen mit wachsendem Atomgewicht ab, der Quotient β/D mit wachsendem Atomgewicht zu. Die Zunahme von β/D ist ungefähr dem Atomgewicht A proportional, während die Abnahme von α/D langsamer als die Abnahme von $1/A$ und $1/\sqrt{A}$ erfolgt und ungefähr $1/\sqrt[3]{A}$ proportional ist. Bildet man deshalb

$$\frac{\alpha}{D}\sqrt[3]{A} \quad \text{und} \quad \frac{\beta}{A \cdot D},$$

so kommt man zu zwei Reihen, deren Zahlenwerte sich nur wenig voneinander unterscheiden. Und während α und β sehr große numerische Unterschiede aufweisen — β für Gold ist z. B. 80 mal größer als β für Magnesium —, beträgt die Abweichung von den beiden Mittelwerten

$$\frac{\alpha}{D}\sqrt[3]{A} = 11{,}2 \text{ und } \frac{100 \cdot \beta}{A \cdot D} = 12{,}4$$

im Maximalfall 14 Proz. (vgl. Tab. 9).

Es ist anzunehmen, daß die gefundenen Übereinstimmungen nicht zufällig sind, sondern auf gewissen Gesetzmäßigkeiten beruhen. Für den Durchgang von β-Strahlen durch Materie werden eben zwei ganz bestimmte Konstanten in Betracht kommen, die nur von der Geschwindigkeit der β-Strahlen und nicht von der besonderen Art der Materie abhängen. Ob die Abweichungen von den Mittelwerten bei Messungen unter möglichst günstigen Bedingungen verschwinden oder ob sie bestehen bleiben und dabei eine Abhängigkeit von der speziellen Art der Atome erkennen lassen, kann erst bei Vorhandensein von mehr Beobachtungsmaterial erkannt werden. — Entschieden sind bei ähnlichen Gesetzen — z. B. dem Dulong-Petitschen Gesetze von der Atomwärme — ja stets Abweichungen von einem idealen Mittelwerte vorhanden, die unter Umständen bei günstigen Bedingungen verschwinden. beim Dulong-Petitschen Gesetze z. B. bei geeigneter Temperatur.

Falls $\frac{\alpha}{D} \cdot \sqrt[3]{A} = c_1$ und $\frac{\beta}{A \cdot D} = c_2$ wirklich universelle Konstanten sind, können wir schreiben:

$$\alpha = c_1 \frac{D}{\sqrt[3]{A}} \quad \text{und} \quad \beta = c_2 \cdot A \cdot D. \tag{19}$$

Nun ist:

$$D \sim N \cdot A,$$

wo N die Anzahl der Atome im Kubikzentimeter bedeutet. Nimmt man an, daß die Atome der verschiedenen Elemente kugelförmige Gestalt haben und aus dem gleichen Grundstoffe aufgebaut sind, so ist:

$$A \sim \frac{4}{3} \pi r^3,$$

wo r den Radius des kugelförmigen Atoms bedeutet. Führt man diese Werte in die Gleichung (19) ein, so wird:

$$\alpha = c_1' \, N \cdot \pi r^2 \quad \text{und} \quad \beta = c_2' \, A \cdot N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3, \tag{20}$$

wo c_1' und c_2' ebenfalls universelle Konstanten bedeuten, α ist also

proportional der „Querschnittssumme“ aller Atome.*) Das erscheint sehr plausibel. Denn die Anzahl der aufgehaltenen Teilchen, d. h. die absorbierte Menge, wird proportional sein der Gesamtfläche $N \cdot \pi r^2$, die sich ihnen beim Durchgang durch Materie entgegenstellt. Die Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten β von den Konstanten eines Atoms ist ebenfalls verhältnismäßig einfach zu erklären. Die Reflexion oder, wenn wir den Vorgang genau bezeichnen wollen, die „diffuse Reflexion“ (Streuung) muß einmal dem wirklich von den Atomen

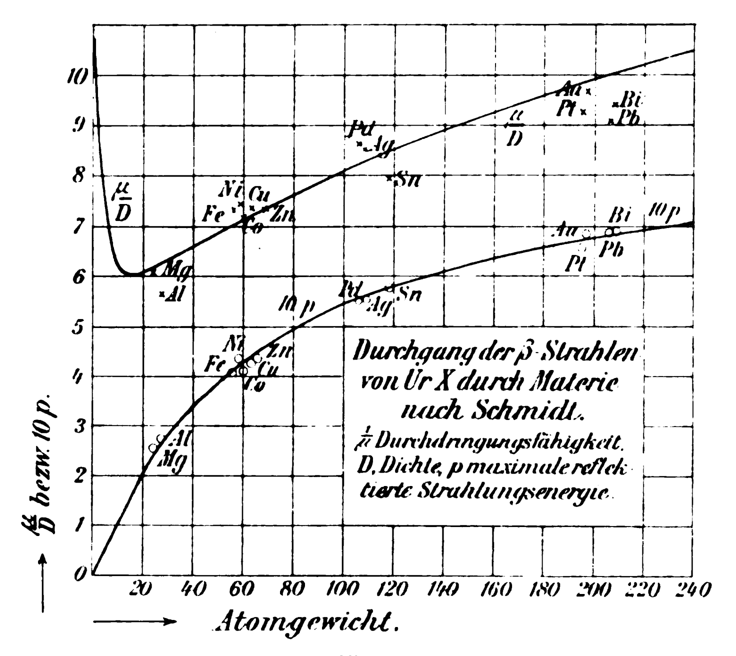


Fig. 18.

im Kubikzentimeter eingenommenen Raum, d. h. $N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$, also auch der Dichte, proportional sein. Da nun die Streuung höchstwahrscheinlich durch die Wirkung zwischen den fliegenden und den an die Atome gebundenen Elektronen zustande kommt, muß außerdem die Anzahl der gebundenen Elektronen den Effekt beeinflussen. Wenn wir nun Proportionalität zwischen Effekt und Anzahl annehmen und außerdem berücksichtigen, daß die Anzahl der gebundenen Elektronen höchstwahr-

*) Vgl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. 2. Aufl., Kap. X. Breslau 1899.

scheinlich dem Atomgewicht proportional ist (J. J. Thomson), so folgt auch Proportionalität zwischen dem Effekt, d. h. der diffusen Streuung, und dem Atomgewicht. Der Reflexionskoeffizient muß also dem Produkt aus Dichte und Atomgewicht proportional sein.

Nimmt man an, daß Gl. (19) zu Recht besteht, so kann man mit Hilfe der Konstanten c_1 und c_2 den „wahren Absorptionskoeffizienten" α und den Reflexionskoeffizienten β und weiterhin μ/D und p rückwärts berechnen. Man kommt dabei zu Formeln, in der nur das Atomgewicht und nicht die Dichte auftritt. μ/D und p werden also dann Funktionen des Atomgewichts allein. Diese Funktionen sind in Fig. 18 graphisch dargestellt. Wir sehen aus dieser Figur, daß die p-Kurve von Null aus sanft ansteigt und schwach konkav gegen die Abszissenachse gekrümmt ist. Sie ist ihrem ganzen Verlaufe nach der Mc Clellandschen p-Kurve der Fig. 16 sehr ähnlich. Dagegen ist die Übereinstimmung der „idealen" μ/D-Kurve der Fig. 18 mit der Crowtherschen Kurve der Fig. 17 nicht besonders. Da die experimentell gefundenen Werte bei Crowther und Schmidt von der idealen Kurve oft in entgegengesetztem Sinn abweichen (z. B. bei *Sn*, *Pd*, *Pb* usw.), so werden diese Abweichungen vielleicht durch Mängel der verschiedenen Versuchsanordnungen bedingt.

Die μ/D-Kurve wird 10,82 für $A = 1$, fällt dann herab, erreicht bei $A =$ ca. 15 einen Minimalwert, steigt dann wieder an und ist in ihrem weiteren Verlauf der „idealen" p-Kurve sehr ähnlich.

Interessant ist der anfängliche steile Abfall der μ/D-Kurve. Für $A = 1$ (Wasserstoff) ist $\mu/D = 10{,}82$; also größer als für $A = 240$ (Uran $\mu/D = 10{,}53$). Da für Wasserstoff $p =$ ca. 0,01 ist, d. h. verschwindend wenig Strahlung reflektiert wird, so folgt hieraus ein außerordentliches hohes Absorptionsvermögen von Wasserstoff. Das steht in völliger Übereinstimmung mit der von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtung, daß die Anzahl der von Wasserstoff unter dem Einfluß ionisierender Strahlen erzeugten Ionen im Vergleich zu der geringen Dichte vom Wasserstoff abnorm hoch ist (vgl. J. J. Thomson[34]) p. 299 und 387).

Die eben besprochenen Gesetzmäßigkeiten bezogen sich speziell auf die Versuche mit Uranstrahlen (Tab. 9). Für die Aktiniumstrahlen gilt prinzipiell dasselbe.

V. d. Gesetzmäßigkeiten für chemische Verbindungen.

Wenn μD und p bloß Funktionen des Atomgewichtes sind, so müssen sich diese Größen bei zusammengesetzten Substanzen additiv aus dem Verhalten der Bestandteile berechnen lassen.

Mc Clelland und **Hackett**[18]) haben derartige Berechnungen unter gewissen Annahmen über den „wahren Absorptionskoeffizienten" für die maximale reflektierte Strahlungsenergie p durchgeführt und geben folgende Zusammenstellung (Tab. 11).

Tabelle 11.

Substanz	100 p berechnet	100 p beobachtet
HgJ_2	45,5	46,5
BiJ_3	45	46,5
CdJ_2	42,5	42,5
KJ	38	38,5
PbS	45	46
HgS	44	46
Bi_2S_3	43	46,5
SnS	38	38,5
Sb_2S_3	36,5	37,5
ZnS	33	34
CuS	33	33
CaS	27	27,5
$HgCl$	44	46,5
$HgCl_2$	41	42
PbO	45	47,5
PbO_2	42	46
SnO	38	39
ZnO	31,5	34
CuO	31	32

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten in Tab. (11) befriedigend.

Durch Untersuchung von Barium-, Cer- und Didymverbindungen konnten **Mc Clelland** und **Hackett** auch die maximale Strahlungsmenge bestimmen, die von diesen Substanzen als Elementen reflektiert wird. Die so gefundenen Werte sind in Tab. (3) eingeklammert. Sie schließen sich in ihrer Größe völlig den benachbarten Werten an.

Crowther[4]) führt bei der Berechnung von μ/D zusammengesetzter Substanzen das „Atomabsorptionsvermögen" $A.\mu/D$ (A = Atomgewicht) ein und gibt für μ/D von Verbindungen folgende Formel an:

$$\mu/D = \frac{n_1\,\mu_1/D_2\,A_1 + n_2\,\mu_2/D_2\,A_2}{n_1 A_1 + n_2 A_2}$$

Hier bedeutet n_1, n_2 die Anzahl der im Molekül vorhandenen Atome. Seine Resultate sind in Tab. (12) vereinigt.

Tabelle 12.

Substanz	$\frac{\mu}{D}$ berechnet	$\frac{\mu}{D}$ beobachtet
MgO	5,6	5,5
Al_2O_3	5,8	5,9
Fe_2O_3	6,4	6,4
ZnO	6,8	7,3
Cu_2O	6,8	7,1
CuO	6,7	6,9
As_2O_3	7,7	7,5
FeS	6,7	6,5
ZnS	6,8	6,8
As_2S_3	7,5	7,5
SnS	8,9	8,9
Sn_2S_3	8,6	8,5
Cu_2J_2	9,4	9,1
PbJ_2	10,8	10,8

Auch hier wurden aus den Werten von μ/D für Verbindungen von Strontium, Barium und Uranium die Werte für diese Substanzen selbst berechnet (vgl. Tab. 6 eingeklammerte Werte).

Schluß: Ähnliches Verhalten der anderen Strahlenarten.

Auch bei dem Durchgang der α- und γ-Strahlen (X-Strahlen) durch Materie spielt das Atomgewicht der durchstrahlten Substanz eine große Rolle. Die Sekundärstrahlung von γ- und Röntgenstrahlen zeigt quatitativ dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie sie in den Kurven der Fig. 16 zu erkennen sind. Das muß der Fall sein, wenn von diesen Strahlen eine der Dichte des Volumelements proportionale β- bezw. Kathodenstrahlung ausgelöst wird und wenn für den Durchgang dieser sekundären Strahlung durch die bestrahlte Materie dieselben Gesetze gelten, die wir für den Durchgang der β-Strahlen durch Materie von diesem Berichte kennen gelernt haben.

Zum Schluß genügt wohl ein kurzer Hinweis auf die Tatsache, daß sich Kathodenstrahlen beim Durchgang durch Materie qualitativ den β-Strahlen sehr ähnlich verhalten. Ein besonderer Bericht darüber ist von Seitz in diesem Jahrbuch (2, 55—67, 1905) zusammengestellt.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, Anfang August 1908.

(Eingegangen 6. August 1908.)

Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung. I. Teil.

Von **Edward W. Washburn.**

1. Einleitung.

Während des letzten Jahrzehnts hat die Existenz und Konstitution von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich gezogen und das Erscheinen einer großen Zahl von Beiträgen zu diesem Problem in der neueren Literatur veranlaßt. Seit der Herausgabe der Monographie von E. Bauer[1]) im Jahre 1903 hat jedoch keine systematische Behandlung dieser Frage stattgefunden.

Im Hinblick auf das weitverbreitete Interesse, das diesem Problem entgegengebracht und das ohne Zweifel hauptsächlich veranlaßt wurde durch seine wichtigen Beziehungen zur Frage der Lösung im allgemeinen und zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation im besonderen, habe ich auf Wunsch des Herausgebers dieses Jahrbuchs eine systematische Zusammenstellung aller diesbezüglichen Neuerscheinungen unternommen, in der Absicht, dies Problem einer kritischen Behandlung zu unterziehen. Um die Prinzipien und die Grundlagen der verschiedenen Methoden, die bei Inangriffnahme dieses Problems benutzt worden sind, klar darzulegen, sie zu „würdigen" und die Resultate miteinander vergleichen zu können, hat es sich in vielen Fällen als nötig herausgestellt, die Schlußfolgerungen und Behandlungsmethode des einzelnen Forschers im großen und ganzen außer acht zu lassen und seine Resultate nach einem ein-

1) Ahrens, Sammlung 8, 466, 1903.

heitlichen Plane zu behandeln. Nur nach einem solchen einheitlichen System läßt sich die Beziehung der verschiedenen Methoden zueinander zeigen und die relative Bedeutung der dabei erhaltenen Werte hervorheben. Es ist anzunehmen, daß diese Behandlungsmethode sich wertvoller erweisen wird, als es eine einfache Zusammenstellung der Resultate und Schlußfolgerungen der verschiedenen Forscher tun würde. Die Notwendigkeit eines solchen Vorgehens mag an wenigen Beispielen, die der Literatur der letzten Jahre entnommen sind, erläutert werden.

Die Resultate einer Untersuchung über die spezifischen Wärmen von Kupfersulfatlösungen lassen P. Vaillant[1]) die elektrolytische Dissoziation als einen von Dehydratation begleiteten Prozeß ansehen, denn er schließt: „Die elektrolytische Dissoziation, die das Hydratationswasser frei macht, bringt gleiche Wirkung wie das vorhergehende (d. i. eine Abnahme an spezifischer Wärme) hervor."

Untersuchungen über die Wärmekapazität elektrolytischer Lösungen führen P. Th. Müller und C. Fuchs[2]) zu dem Schluß, daß: „hauptsächlich die Ionen sich hydratisieren und daß die Menge des gebundenen Wassers ständig mit der Verdünnung wächst."

W. F. Magie[3]) zieht aus einer Studie über die Wärmekapazität von elektrolytischen Lösungen den Schluß, daß jedes Molekül oder Ion der Lösung von einer Gruppe einer bestimmten Zahl Wassermoleküle umgeben ist, findet aber „geringe oder keine Wahrscheinlichkeit, daß die Zahl von Wassermolekülen sich in diesen Gruppen mit der Konzentration ändert."

W. R. Bousfield[4]) kommt bei seinen Experimenten über die Viskosität von KCl-Lösungen zu der Folgerung: „Daher sind Fälle von ‚negativer Friktion' auf Grund der gegenwärtigen Hypothese (d. h. der Annahme von Hydratationen) gut erklärbar."

F. H. Getman schließt aus seinen Untersuchungen über die Viskosität von Salzlösungen, daß die „negative Viskosität", die sich an KCl-Lösungen zeigt, nicht durch eine Hydrattheorie erklärt werden kann.

Aus einer Arbeit über die Dichte wäßriger Salzlösungen folgert P. Vaillant: „im allgemeinen sind die Ionen wasserfrei."

W. R. Bousfield findet jedoch die Dichteerscheinungen in vollständiger Übereinstimmung mit der Annahme von Hydratationen.

Der Beweis, welcher für oder gegen das Vorhandensein von Hy-

1) Compt. rend. **141**, 659, 1905.
2) Compt. rend. **140**, 1641, 1905.
3) Phys. Rev. **25**, 172, 1907.
4) Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. **206**, 137, 1906.

draten in wäßriger Lösung angeführt ist, ist je nachdem mehr oder weniger wert.

Im Folgenden werden wir es hauptsächlich mit den wichtigeren Methoden zu tun haben, wichtig darum, weil sie entweder den gründlichsten Beweis, soweit es sich um dies Problem handelt, ermöglichen oder weil sie der Gegenstand ausgedehntester experimenteller Arbeit geworden sind und daher in der diesbezüglichen Literatur breiten Raum einnehmen. Über die weniger wichtigen Methoden wird ganz kurz gesprochen oder nur darauf verwiesen werden.

2. Methoden zum Studium von Hydratation in Lösung.

Die Methoden, die zur Lösung dieses Problems und der zahlreichen Phänomene angewandt sind, für welche Hydratation als Erklärung angeführt worden ist, sind so an Charakter verschieden, daß ihre Einteilung in Klassen mehr oder weniger willkürlich sein muß. Für das Folgende scheint es jedoch vorteilhaft, drei Hauptgruppen anzunehmen.

Gruppe I umfaßt alle Methoden, die sich aus Abänderungen der Gesetze über „vollkommene Lösung" herleiten.

Gruppe II enthält die Methoden, die aus kinetischen Annahmen oder mechanischen Erklärungen der bei Lösungen vorkommenden Phänomene entstehen.

Unter Gruppe III werden mannigfaltige, verschiedenartige Methoden, die sich in die vorhergehenden Gruppen nicht einreihen ließen, zusammengefaßt.

Gruppe I.

In dieser Gruppe haben wir

1. die Methoden, die sich von sogenannten, durch die Lösung hervorgebrachten „Anomalien" herleiten:

a) bei der Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels,

b) bei der Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels,

c) bei der Dampfdruckabnahme des Lösungsmittels,

d) bei der Herabsetzung der Lösungsfähigkeit des Lösungsmittels;

2. die Methoden auf Grund sogenannter Anomalien bei der Verteilung eines Körpers zwischen Lösungsmittel und einer zweiten Phase, die entweder flüssig, gasförmig oder fest sein kann, und

3. Methoden auf Grund von Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften der Lösungen von den Gesetzen über Mischungen.

Die Methoden der Unterabteilung 1 dieser Gruppe sind alle insofern identisch, als sie in jedem Falle von der Messung derselben Menge, nämlich der aktiven Masse, oder wie ich es hier nennen will,

der „Aktivität" (ξ) des Lösungsmittels abhängen [1]). Sie unterscheiden sich voneinander hauptsächlich durch den Grad der bei experimentellen Messungen erreichbaren Genauigkeit, durch den Temperaturbereich, in dem sie anwendbar sind, und durch die Leichtigkeit oder Schwierigkeit ihrer thermodynamischen Behandlung. Die erhaltenen Resultate können jedoch keineswegs als selbständige Beweise zur Stütze der Hypothese von der Existenz von Hydraten in Lösung angesehen werden, wie man dies zeitweise tat. Denn da nur die Methoden verschieden sind, um die gleiche Größe (die Änderung in der Aktivität des Lösungsmittels) zu messen, müssen sie natürlich zu denselben Schlüssen in bezug auf Hydratation führen.

Es wird daher nur nötig sein, eine der Methoden im einzelnen zu betrachten. Eine der einfachsten und darum besten, fast von jedem Standpunkt, ist die Methode, die sich von der Dampfdruckerniedrigung herleitet. Jedoch infolge der historisch vorwiegenden Bedeutung der Gefrierpunktsmethode, die zudem die einzige ist, die besondere Aufmerksamkeit von seiten der Forscher erfahren hat, schien es ratsam, diese Methode im einzelnen zu betrachten. Es ist dies vielleicht der beste Weg, ihre Unwichtigkeit vom theoretischen Standpunkt, verglichen mit der Methode, die sich von der Dampfdruckerniedrigung ableitet, darzutun. Die Untersuchungen von Biltz und besonders H. C. Jones und seinen Schülern haben eine bedeutende Menge experimentellen Materials von beträchtlichem Werte geliefert.

1) Ich gebe dem Ausdruck „Aktivität" den Vorzug vor „aktiver Masse", da ich diese Bezeichnung für unglücklich halte, weil nicht die Masse, sondern die Konzentration der bestimmende Faktor in chemischen Gleichgewichten ist. Der Ausdruck „Aktivität" ist kürzlich von G. N. Lewis vorgeschlagen worden (Proc. Amer. Acad. **43**, 259, 1907). Er hat dieselbe qualitative Bedeutung, die wir gewöhnlich dem weniger exakten Ausdruck „aktive Masse" beilegen und in den meisten Fällen werden wir ihn in qualitativem Sinne gebrauchen müssen; nur einige Male, wo die Größe ξ in mathematischen Gleichungen gebraucht wird, ist es nötig, ihn etwas exakter zu definieren. Dies ist durch Lewis geschehen (loc. cit.). Für den gegenwärtigen Zweck wird es genügen, die Aktivität ξ als eine Größe von den Dimensionen einer Konzentration anzusehen; für ein vollkommnes Gas oder eine ideale Lösung ist sie gleich, bezw. proportional der Konzentration, und in anderen Fällen kann sie als korrigierte Konzentration angesehen werden. Eine genaue und zugleich umfassende Behandlung ließe sich unter Benutzung des thermodynamischen Potentials geben. Diese Größe, die in den Händen von van der Waals, Planck, van Laar u. a. so fruchtbar an Ergebnissen gewesen ist, ist bei den Chemikern leider noch nicht allgemein üblich, und so schien es am besten, den vertrauteren, wenn auch weniger genauen Begriff der „aktiven Masse" zu benutzen.

3. Die Gefrierpunktsmethode.

Die Annahme von der Existenz von Hydraten in wäßriger Lösung zur Erklärung gewisser Anomalien in der Gefrierpunktserniedrigung ist eine Lieblingsidee von den Erforschern dieser Erscheinung geworden [1]). Fr. Rüdorff nahm im Jahre 1862 die Existenz bestimmter Komplexe zwischen zu lösendem Stoff und Lösungsmittel an und versuchte, ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Als Ergebnis seiner Untersuchung über die durch eine Anzahl Salze in wäßriger Lösung hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung fand de Coppet [2]), daß in vielen Fällen das Verhältnis von Gefrierpunktserniedrigung (C) zur Salzmenge (M) in 100 gr Wasser, regelmäßig mit der Konzentration wuchs. Er schrieb diese Erscheinung der Bildung von Hydraten zu [3]) und bestimmte vielfach ihre Zusammensetzung.

Jones und Chambers [4]) bestimmten bei der Fortsetzung einer früheren Arbeit von Jones und Knight [5]) die Gefrierpunktserniedrigung, die von einer Anzahl Chloride und Bromide bewirkt wurde, und fanden, daß die molekulare Erniedrigung anfangs mit der Konzentration abnahm, ein Minimum erreichte und dann das regelmäßige und ununterbrochene Anwachsen zeigte, das schon früher von de Coppet beobachtet war. Die Untersuchung wurde weiter auf eine große Zahl von Verbindungen durch Chambers und Frazer [6]), Jones und Getman [7]) und Jones und Bassett [8]) ausgedehnt. Die Untersuchung von Biltz [9]) im Jahre 1902 nach ähnlichen Gesichtspunkten lieferte wertvolles Material. Die von jenen Forschern auf Grund ihrer experimentellen Ergebnisse aufgestellte Erklärung läßt sich nach folgenden Erwägungen verstehen.

Die Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung Δt in verdünnter Lösung läßt sich schreiben:

$$\frac{\Delta t}{n'} = \frac{k \cdot (1 + \gamma)}{n}, \tag{1}$$

1) Pogg. Ann. **116**, 68, 1862.

2) Ann. Chim. Phys. [4] **26**, 109, 1872.

3) loc. cit. Seite 109. „Wenn das Verhältnis $\frac{C}{M}$ mit M wächst, so liegt es daran, daß das Salz bei der Lösung mindestens eine Verbindung auf Kosten des Lösungsmittels gebildet hat."

4) Amer. Chem. J. **23**, 89, 1900.

5) Amer. Chem. J. **22**, 110, 1899.

6) Amer. Chem. J. **23**, 512, 1900.

7) Z. physik. Chem. **46**, 244, 1903.

8) Amer. Chem. J. **33**, 534; **34**, 291, 1905.

9) Z. physik. Chem. **40**, 185, 1902.

wo γ den Ionisationsgrad und n' die Anzahl Mole des in n Molen Lösungsmittel aufgelösten Stoffs bedeuten. Wenn die experimentell bestimmten Werte der „Molekularerniedrigung" $\frac{\Delta t}{n'}$ als Ordinaten mit den entsprechenden Werten von n als Abszissen aufgetragen werden,

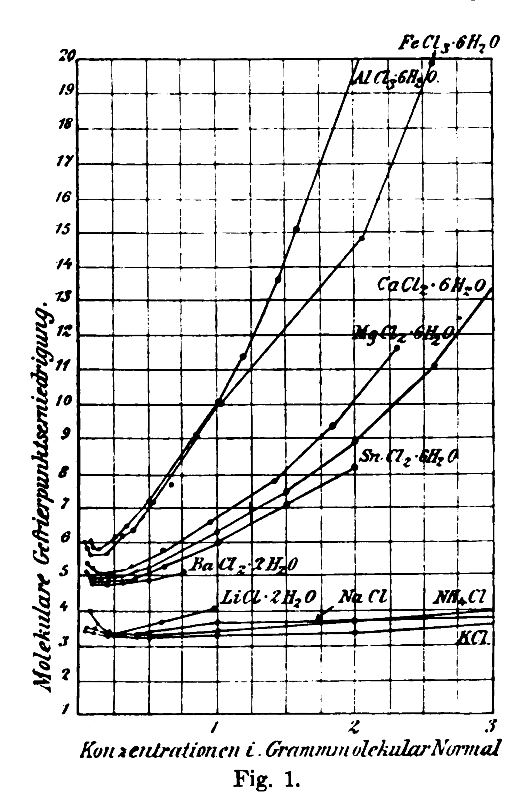


Fig. 1.

so zeigen die für Elektrolyte erhaltenen Kurven in den meisten Fällen ausgeprägte Minima. Beispiele dieser Art sehen wir in Fig. 1, die der Abhandlung von Jones und Bassett entnommen ist[1]).

Die Minimumwerte von $\frac{\Delta t}{n'}$ kommen gewöhnlich in Lösungen von mäßiger Konzentration zwischen 0,1 und 0,5 Mol vor. In verdünnten Lösungen ist das Anwachsen von $\frac{\Delta t}{n'}$ augenscheinlich durch das Anwachsen von γ veranlaßt. Wenn die Gleichung noch für konzentriertere

1) loc. cit. 33, 536.

Lösungen gültig ist, so kann das Anwachsen von $\frac{\Delta t}{n}$, da γ abzunehmen beginnt, nur durch eine gleichzeitige Abnahme von n veranlaßt sein, und dies wäre der Fall, wenn die Lösung ein Hydrat bildete und daher einige Moleküle des Lösungsmittels aus ihrer Rolle als Lösungsmittel verdrängte. Daher würde ein Minimum dort eintreten, wo diese beiden Effekte einander aufheben, und der Abstand dieses Minimums von der Abszissenachse würde sich umgekehrt mit dem Maße der Hydratation des Lösungsmittels für Stoffe von gleichem Ionisationsgrad ändern. Die Größe dieser Erniedrigung ergab sich als Funktion der Natur des Ions, das heißt, wenn wir die Ionen nach ihrem Einfluß auf diese Erniedrigung ordneten, würden wir die Reihenfolge ihrer Hydratation erhalten. Beginnen wir mit dem Ion, das die geringste Wirkung hervorruft, so liefern uns die Resultate von Biltz, Jones und Getman folgende Reihen:

Chloride, *Cs*, *Rb*, *K*, NH_4, *Na*, *Li*,
Chloride, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Zn*, *Mn*, *Cu*, *Ni*, *Co*, *Mg*, *Fe*,
Kaliumsalze, NO_3, *J*, *Fl*, *Br*, *Cl*, *CN*, *SCN*.

Jones und seine Mitarbeiter ziehen aus ihren früheren Untersuchungen den Schluß, daß Hydrate nur in konzentrierter Lösung beständig sind, während sie in der Verdünnung zerfallen[1]. Es wurde jedoch von Biltz[2] darauf hingewiesen, daß Nernst gezeigt hat, solch ein Schluß widerspräche direkt dem Massenwirkungsgesetz und sei demzufolge unhaltbar. In seiner späteren Arbeit hat Jones seine Schlüsse geändert, so daß sie sich jetzt dem Massenwirkungsgesetz anpassen[3].

1) Siehe Chambers und Frazer, loc. cit., S. 519, ebenso Jones und Getman, Amer. Chem. J. **31**, 355, 1904.

2) Ber. d. Chem. Ges. **37**, 3036, 1904.

3) Es ist von Interesse, in diesem Zusammenhang festzustellen, daß Berthelot im Jahre 1879 die Theorie von der Existenz von Hydraten in Lösung förderte, um gewisse Unregelmäßigkeiten in den spezifischen Wärmen von Lösungen zu erklären. An seiner Theorie über die Art dieser Komplexe ist für uns interessant, daß die Anschauungen unserer Zeit die Aufmerksamkeit auf seine vor mehr als 30 Jahren geäußerten Ansichten lenken. „Diese Verschiedenheit und Ungleichheit in den spezifischen Wärmen der Lösungen von Salzen und ihren Komponenten, Wasser und wasserfreiem Salz, scheint nach M. Berthelot durch die Bildung gewisser bestimmter Hydrate veranlaßt zu sein, die in den Lösungen entstehen und mit den Hydraten kristallisierter Salze vergleichbar sind; dabei besteht jedoch der Unterschied, daß die gelösten Hydrate am häufigsten in der Flüssigkeit im Zustand partieller Dissoziation vorkommen, der sich mit der Menge Wassers und der Temperatur ändert, wie dies auch das analoge Gleichgewicht in

Wir werden nun im weiteren kritisch die Fundamentalannahmen prüfen, auf denen die Gefrierpunktsmethode beruht, mit besonderer Berücksichtigung ihres Nutzens für die Bestimmung der genäherten Zusammensetzung von Hydraten, die in Lösung befindlich sind, ein Zweck, zu dem die Methode in ausgedehntem Maße von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern verwandt worden ist. All ihre Bestimmungen beruhen auf dem Raoultschen Gesetz von der Gefrierpunktserniedrigung indem alle Abweichungen von dem Gesetz — selbst in stark konzentrierten Lösungen — der Hydratation zugeschrieben werden.

Das Gesetz von Raoult über die Gefrierpunktserniedrigung gilt gleich dem Gesetz von van't Hoff über osmotischen Druck streng nur für die unendlich verdünnte Lösung. Das erstere Gesetz läßt sich aus dem letzteren mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen genau herleiten in der wohlbekannten Form:

$$\Delta t = \frac{R T_0^2}{\Delta H_0} \cdot \frac{n'}{n}, \qquad (2)$$

worin R die Gaskonstante bedeutet, T den Gefrierpunkt des Lösungsmittels nach der absoluten Skala, ΔH_0 die molekulare Schmelzwärme im Schmelzpunkt des Lösungsmittels, und n' die Anzahl Mole des zu lösenden Stoffs in n Molen des Lösungsmittels. Diese Gleichung ist jener von van't Hoff über den osmotischen Druck ähnlich und stellt nur den Grenzfall dar, der erreicht wird, wenn man die Lösung mehr und mehr verdünnt. Sie entsteht aus der Hauptgleichung durch Fortlassen gewisser Ausdrücke, die man vernachlässigen kann, wenn die Verdünnung wächst.

Es ist daher augenscheinlich, daß man nur unzuverlässige Resultate wird erhalten können bei einem Versuche, die Komplexität von Hydraten in konzentrierten Lösungen aus den Abweichungen von einer Gleichung herzuleiten, die streng genommen nur den Grenzfall der unendlich verdünnten Lösung darstellt. Als Beispiel einiger unzuverlässiger Ergebnisse, zu denen eine derartige Bestimmung führt, sollen nur einige

---

Äther enthaltenden Systemen tut" (i. e. gemäß dem Massenwirkungsgesetz. Siehe Mec. Chim. II, 80; Berthelot, Mec. Chim. I, 508, 1879). Und später: „Kurz, die Salzlösungen dürften häufig Hydratsalze enthalten, die bald stabil, bald dissoziiert auftreten. Oft bestehen mehrere dieser Hydrate in ein und derselben Flüssigkeit nebeneinander; bisweilen existieren sie sogar neben dem wasserfreien Salze, wobei das Ganze ein im Gleichgewicht befindliches System bildet, das denselben Gesetzen unterworfen ist, wie die gleichartigen Systeme" (Mec. Chim. II, 176).

der von H. C. Jones erhaltenen Resultate weiterhin angeführt werden [1]). Jones hat diese Gleichung zur Bestimmung der Zusammensetzung von Hydraten benutzt, die von einer großen Zahl Substanzen, sowohl von Elektrolyten wie Nichtelektrolyten, innerhalb weiter Konzentrationsbereiche gebildet wurden. Diese Bestimmungen schließen im Fall von Elektrolyten auch die Annahme in sich, daß der Ionisationsgrad wenigstens näherungsweise durch das Leitfähigkeitsverhältnis selbst in konzentriertesten Lösungen gegeben ist. In der folgenden Tabelle sind die in den drei ersten Spalten enthaltenen Zahlenwerte von Jones angegeben [2]). Ich habe noch die zwei letzten Spalten hinzugefügt, die direkt aus der von Jones angegebenen Zusammensetzung und dem spezifischen Gewicht folgen. Man wird bei einer Prüfung der Zahlenwerte in der letzten Spalte finden, daß die Zusammensetzung der gelösten Hydrate, wie Jones sie angibt, die Annahme verlangt, daß mehr als 100 Prozent des Lösungsmittels sich mit der Substanz in Lösung verbunden haben.

Tabelle I.

Substanz	Mole per Liter	Δt	Mole des „gebundenen" („combined") Wassers per Liter der Lösung	Gesamtzahl, Mole Wasser per Liter der Lösung	Prozent des Wassers, das sich mit dem gelösten Stoff „verbunden" hat
$AlCl_3$	2,1	48,5	49,03	52,6	93,1
CaJ_2	3,1	60,000	45,8	45,1	101,0
$NiCl_2$	3,5	53,000	48,9	52,2	93,6
$CuCl_2$	4,4	44,500	49,77	49,5	100,6
$Cr(NO_3)_3$	1,9	29,500	44,3	49,1	90,0
H_2SO_4	5,0	76,000	43,95	43,6	100,6
H_2CrO_4	4,0	57,5	41,75	36,5	114,0
$C_3H_5(OH)_3$	3,6	36,00	42,8	45,5	94,0

1) Die Arbeiten von Jones und seinen Mitarbeitern sind neuerdings in einer Monographie gesammelt: „Hydrate in wäßriger Lösung", Carnegie Inst. Publ. No. 60.

2) Mit Ausnahme von $AlCl_3$ sind alle Werte aus der früher erwähnten Monographie entnommen. Die Werte für $AlCl_3$ stammen aus einer späteren Veröffentlichung (Jones und Pearce, Amer. Chem. J. **38**, 726, 1907).

4. Das Kennzeichen der vollkommenen Lösung.

Da das **Raoult**sche Gesetz über die Gefrierpunktserniedrigung nur auf sehr verdünnte Lösungen anwendbar ist, so erhebt sich naturgemäß die Frage, ob es eine allgemeine Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung gibt, die für Lösungen aller Konzentrationen gültig ist und sichere Resultate ergibt. Die Ableitung einer derartigen Gleichung hängt so gut wie die aller andern über konzentrierte Lösungen davon ab, welches Gesetz man als das allgemeinste für Lösungen annehmen will; dasselbe muß sich auf Lösungen aller Konzentrationen von Null bis Unendlich anwenden lassen. Es ist klar, daß das **van't Hoff**sche Gesetz über den osmotischen Druck für diesen Zweck nicht anwendbar ist, weil, wenn die Konzentration einer Lösung ins Unendliche wächst, ihr osmotischer Druck gleichfalls ohne Grenzen wachsen würde, eine Bedingung, die augenscheinlich mit dem **van't Hoff**schen Gesetz nicht übereinstimmt. Es gibt jedoch ein Gesetz, das für eine Anzahl Substanzen innerhalb des ganzen Konzentrationsbereichs vollkommen übereinstimmende Resultate zu liefern scheint und das überdies a priori noch einen gewissen Grad Wahrscheinlichkeit hat. Ich werde es demgemäß als das wahrscheinlichste Gesetz für die konzentrierte Lösung annehmen und alle Lösungen, die diesem Gesetz gehorchen, späterhin als „vollkommne Lösungen“ bezeichnen. Dies Gesetz ist kürzlich durch Lewis[1]) als Kennzeichen der „vollkommnen Lösung“ vorgeschlagen und in seiner allgemeinsten Form wie folgt festgelegt worden:

„Bei konstanter Temperatur und konstantem äußeren Druck ist die Aktivität ξ jedes Bestandteils einer vollkommenen Lösung proportional dem Verhältnis ihrer Mole N“ i. e.

$$\xi = \xi_0 \cdot N, \tag{3}$$

wo ξ_0 die Aktivität in reinem Zustand ist. Unter dem Molverhältnis N ist das Verhältnis der Anzahl Mole n der in Frage kommenden Substanz zur Gesamtzahl Mole $n + n' + n'' + \cdots$ aller in der Mischung vorhandenen Stoffe zu verstehen.

Für Lösungen, deren Dämpfe den Gesetzen über Mischung vollkommner Gase gehorchen, ist die Aktivität des einzelnen Bestandteils seinem Partialdrucke proportional, und das Gesetz läßt sich auf folgende Form bringen: „Bei konstanter Temperatur und konstantem äußeren Druck ist der Dampfdruck p der einzelnen Kompo-

1) Siehe auch Bemerkung 2, Seite 503.

nente einer vollkommnen Lösung proportional ihrem Molverhältnis N." Diese Form des Gesetzes hat sich für zahlreiche Lösungen bestätigt und wird, wie man fand, von beiden Komponenten in allen Konzentrationsbereichen von Null bis Unendlich befolgt. Dies ist besonders zutreffend für die Mischungen der sogenannten „Normalsubstanzen", wie der flüssigen Kohlenwasserstoffe und vieler ihrer Substitutionsprodukte. In diesen Fällen tritt Mischung ohne Zusammenziehen oder Wärmeentwicklung ein, und in der Lösung behält jede Molekularart die ihr eigenen individuellen Eigenschaften, ohne mit sich oder andern Komplexe zu bilden [1]).

Raoults Gesetz über die Dampfdruckerniedrigung und Henrys Gesetz über die Löslichkeit von Gasen sind Spezialfälle dieses Gesetzes. Der mathematische Ausdruck des Gesetzes für jeden Bestandteil einer binären Mischung lautet:

$$p = p_0 \cdot N \quad (4)$$

$$p' = p_0' \cdot N', \quad (4')$$

wo p und p' den entsprechenden Partialdampfdruck der beiden Komponenten der Mischung bedeuten, p_0 bezw. p_0' ihren Dampfdruck in reinem Zustand, N bezw. N' das Molverhältnis einer jeden oder die Zahl Mole einer jeden in 1 Mol der Mischung [2]).

---

1) Beispielsweise hat sich gezeigt, daß dies Gesetz von beiden Komponenten innerhalb des ganzen Konzentrationsbereiches von folgenden Substanzenpaaren befolgt wird:

1) $CO_2 — CH_3Cl$; 2) $C_6H_{14} — C_8H_{18}$; 3) $C_2H_4Cl_2 — C_6H_6$; 3) $C_2H_4Br_2 — C_3H_6Br_2$; 2) $CH_3OH — C_2H_5OH$; 2) $CH_3COOC_2H_5 — C_2H_5COOC_2H_5$; 2) $C_6H_6 — C_6H_5CH_3$; 4) $C_6H_6 — C_6H_5Cl$; 4) $C_6H_6 — C_6H_5Br$; 2) $C_6H_5CH_3 — C_6H_5C_2H_5$; 4) $C_6H_5CH_3 — C_6H_5Cl$; 4) $C_6H_5CH_3 — C_6H_5Br$; 2) $C_6H_5Cl — C_6H_5Br$.

Zitate: 1) Kuenen, Z. physikal. Chem. **11**, 38, 1893. 2) Young, J. Chem. Soc. **81**, 768; **83**, 68, 1903. 3) von Zawidski, Z. physikal. Chem. **35**, 129, 1900. 4) Linebarger, J. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690, 1895.

2) Dies Gesetz über den Dampfdruck der Komponenten einer idealen Mischung und besonders die Methode, Konzentrationen durch eine Art Molverhältnis statt durch Mole pro Liter auszudrücken, wurde zuerst von Willard Gibbs angewendet, ist seitdem beständig durch van der Waals, Duhem, Planck, van Laar, Roozeboom u. a. gebraucht und bedeutet unfraglich die beste Methode. Unglücklicherweise ist sie jedoch bei den Chemikern nicht in allgemeinen Gebrauch gekommen, möglicherweise infolge der hochmathematischen Natur der Abhandlungen obiger Schriftsteller. Siehe jedoch eine neue Arbeit von G. N. Lewis („Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen und die Gesetze der vollkommenen Lösung." J. Amer. Chem. Soc. **30**, 668, 1908), wo sich eine mehr ins einzelne gehende Erörterung der Frage findet, als sie sich hier geben läßt.

Der Dampfdruck p des Lösungsmittels von einer Lösung läßt sich gleichfalls schreiben:

$$p = p_0 \cdot (1 - N'). \tag{5}$$

Wenn wir nach N' differenzieren und für p_0 seinen Wert $\frac{p}{1 - N'}$ einsetzen, erhalten wir eine Gleichung, die bei konstanter Temperatur T die Änderung des Dampfdrucks des Lösungsmittels einer Lösung mit der Änderung des Molverhältnisses des gelösten Stoffes angibt:

$$\left(\frac{\delta p}{\delta N'}\right)_T = -\frac{p}{1 - N'}. \tag{6}$$

5. Ableitung der Gefrierpunktsformel für „vollkommne Lösungen".

Wenn zu dem System eines festen Körpers und seiner mit ihm im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phase ein zu lösender Stoff gefügt wird, der sich in der Flüssigkeit löst, nicht aber in dem festen Körper, so wird die Temperatur der Mischung fallen und der Dampfdruck des festen Körpers p_s und der Flüssigkeit p erniedrigt werden. Wenn dN' Mole des zu lösenden Stoffs zu 1 Mol eines mit seiner festen Phase im Gleichgewicht befindlichen Lösungsmittels gefügt werden, so ist die Dampfdruckerniedrigung des flüssigen Lösungsmittels gleich der Summe zweier Effekte, nämlich eines, der durch die Anwesenheit des zu lösenden Stoffs und des andern, der durch die Temperaturerniedrigung bedingt wird, oder mathematisch ausgedrückt:

$$dp = \left(\frac{\delta p}{\delta N'}\right)_T dN' + \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_{N'} dT. \tag{7}$$

Ähnlich erhalten wir für den festen Körper die Gleichung:

$$dp_s = \left(\frac{\delta p_s}{\delta T}\right) dT. \tag{8}$$

Da sich fester Körper und Lösung im Gleichgewicht halten, ist:

Siehe auch die zahlreichen neuen Schriften von **van Laar**, besonders „Der osmotische Druck von Lösungen von Nichtelektrolyten, mit Berücksichtigung der Abweichungen von den Gesetzen eines vollkommnen Gases" (Proc. K. Acad. Wet. Amsterdam. **21**, 53, 1906) und „Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential usf." . . . . „Zwei Vorträge über nichtverdünnte Lösungen und über den osmotischen Druck" (Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 1906), wo die thermodynamischen Beziehungen von Lösungen vom Standpunkte **Gibbs**' thermodynamischer Potentialfunktion behandelt und die allgemeinen Lösungsgesetze, sowohl der verdünnten wie konzentrierten Lösungen, entwickelt sind.

$dp_s = dp$ und wir bekommen durch Verbindung der Gleichungen (7) und (8):

$$\left(\frac{\delta p_s}{\delta T}\right) - \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_{N'} = \left(\frac{\delta p}{\delta N'}\right)_T \frac{dN'}{dT}. \tag{9}$$

Für den Einfluß der Temperatur auf den Dampfdruck eines festen oder flüssigen Körpers bei konstantem äußeren Druck läßt sich sogleich beweisen, daß folgende Gleichungen streng gelten:

$$\left(\frac{\delta p_s}{\delta T}\right) = \frac{L_s}{VT}, \tag{10}$$

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right) = \frac{L}{VT}, \tag{11}$$

wo L_s und L die molekulare Verdampfungswärme des festen bezw. flüssigen Körpers unter konstantem Druck bedeuten und V das Molekularvolumen des Dampfes bei der Temperatur T ist. Bei Subtraktion dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$\left(\frac{\delta p_s}{\delta T}\right) - \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_{N'} = \frac{L_s - L}{VT} = \frac{\Delta H}{VT}, \tag{12}$$

wo ΔH die molekulare Schmelzwärme des Lösungsmittels bei der Temperatur T bedeutet. Setzen wir dieses Ergebnis in Gleichung (9) ein und verbinden es mit (6), so erhalten wir:

$$\frac{dN'}{dT} = -\frac{\Delta H (1 - N')}{PVT}, \tag{13}$$

setzen wir in (13) $RT = PV$ und $T = T_0 + t$ ein, wo T_0 die absolute Temperatur des Gefrierpunkts des reinen Lösungsmittels bedeutet, so ergibt sich:

$$\frac{dN'}{dt} = -\frac{\Delta H (1 - N')}{R \cdot (T_0 + t)^2}. \tag{14}$$

Zur Integration ist nur nötig, ΔH als Funktion der Temperatur auszudrücken. Für wäßrige Lösungen erhalten wir, wenn ΔH_0 die molekulare Schmelzwärme von Eis bei 0^0 und ΔC_p der Unterschied zwischen der molekularen Wärmekapazität von Eis und Wasser bei konstantem Druck ist, die wohlbekannte Beziehung:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta C_p t, \tag{15}$$

wobei wir ΔC_p konstant annehmen. Führen wir diese Substitution aus, so bekommen wir als Endform der Differentialgleichung:

$$\frac{dN'}{dt} = -\frac{(\Delta H_0 + \Delta C_p t)(1 - N')}{R (T_0 + t)^2}. \tag{16}$$

Indem wir in der üblichen Weise integrieren und die Integrationskon-

stante bestimmen, wobei zu beachten, daß mit $N' = 0$ auch $t = 0$ ist, erhalten wir:

$$ln(1 - N') = \frac{\Delta C_p}{R} ln \frac{(T_0 + t)}{T_0} - \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p t}{R(T_0 + t)} + \frac{\Delta H_0}{RT_0}. \quad (17)$$

Diese Form der Gleichung ist jedoch für den praktischen Gebrauch unbequem. Eine einfachere Form erhält man, wenn man die Integration nach dem Maclaurinschen Satz ausführt, der sich direkt auf die Differentialgleichung anwenden läßt, da ja für $N' = 0$ auch $t = 0$ ist. Integrieren wir auf diese Art und verwerten nur zwei Glieder der Reihen [1]), so erhalten wir:

$$N' = \frac{\Delta H}{RT_0^2}\left[\Delta t - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta H_0 + \frac{\Delta C_p}{\Delta H_0} R T_0^2 - 2RT_0}{RT_0^2}\right) \cdot \Delta t^2\right], \quad (18)$$

wo für $-t$ die Gefrierpunktserniedrigung ΔT gesetzt ist. Für Wasser haben die Konstanten folgende Werte [2]):

ΔH_0	6009,8	Joules,
ΔC_p	36,8	Joules pro Grad,
R	8,3162	Joules pro Grad,
T_0	273,13°.	

Wenn wir diese Werte in Gleichung (18) einsetzen, so erhalten wir als Beziehung zwischen dem Molverhältnis N' des Lösungsstoffs und der Gefrierpunktserniedrigung Δt in wäßriger Lösung die Gleichung:

$$N' = 0{,}0096895\ (\Delta t - 0{,}00425\ \Delta t^2). \quad (19)$$

---

1) Zwei Glieder genügen bei Wasser für alle Gefrierpunktserniedrigungen von höchstens 7°, wenn wir eine Genauigkeit von 0,001° bei den Messungen annehmen. Für Erniedrigungen von mehr als 7° darf man das dritte Glied in der Entwicklung nicht mehr vernachlässigen.

2) Diese Werte sind den genauesten der in Betracht kommenden Angaben entnommen. Der Wert von ΔH_0 ist nach den vorzüglichen Angaben von A. W. Smith bestimmt worden (Phys. Rev. **17**, 193, 1903) unter Benutzung des äußersten Wertes für das Potential eines Standard-Clark-Elements bei 15° (i. e. 1,433 Volt, siehe Guthe, Bull. Bureau Stands **2**, 69, 1906). Die spezifische Wärme des Wassers ist gleich 1,00 cal und die des Eises gleich 0,50 cal angenommen (Bogojawlenski, Chem. Centrbl. II, 946, 1905). Der Wert von T ist der, den Buckingham als Resultat einer sorgfältigen Sichtung aller in Betracht kommenden Angaben erhielt (siehe Bull. Bureau Stand. **2**, 273, 1907). Der Wert von R ist durch Berthelot angegeben (Z. Elektrochem. **10**, 621, 1904).

6. Anwendung der Gefrierpunktsgleichung.

Wasser von 0° läßt sich sicherlich nicht als „Normalstoff" ansehen. Es ist daher Aufgabe des Experiments, festzustellen, wie die obige Gleichung für wäßrige Lösungen anwendbar wird. Um die Gleichung zu prüfen, wurden alle in Betracht kommenden Angaben für die Gefrierpunkte konzentriert wäßriger Lösungen von Nichtelektrolyten gesammelt und die Werte von Δt nach den entsprechenden Werten von Molprozent, 100 N', für jeden Fall ausgerechnet. Die Kurven aller Substanzen wurden zusammen mit der theoretischen Kurve in großem Maßstabe auf demselben Bogen eingetragen. Es ergab sich, daß die experimentellen Kurven der verschiedenen Substanzen ziemlich gleichmäßig auf beiden Seiten der theoretischen Kurve verteilt waren und daß mit nur wenigen Ausnahmen alle Kurven — in der Nähe einer Konzentration von ein Mol pro Liter — sich der theoretischen anschlossen.

Die vollständige Kurvenreihe läßt sich nicht, ohne allzuviel Einzelheiten zu opfern, auf einer Tafel wiedergeben, infolge der für das Format nötigen Verkleinerung. Die Konzentrationspunkte von Null bis ungefähr zwei Mol sind jedoch in nachfolgenden Figuren wiedergegeben. Wie aus diesen Figuren ersichtlich ist, sind schon recht ungenaue Angaben der Gefrierpunkte konzentriert wäßriger Lösungen von Nichtelektrolyten verwendbar. Die Ergebnisse von Raoult für Äthylalkohol und jene von Raoult und Evan für Rohrzucker gehören zu den wenigen Beispielen genauer experimenteller Arbeiten an konzentrierten Lösungen. Die ausgezogene Linie in jeder Figur entspricht der theoretischen Gleichung. Die Gefrierpunktsdaten stammen von folgenden Beobachtern: Loomis[1]) (L), Abegg[2]) (A), Jones[3]) (J), Roth[4]) (R), Raoult[5]) (Ra), Evan[6]) (E), Morse u. Frazier (M. & F.[7])).

Die Angaben für diese Substanzen zeigen keine systematischen Abweichungen von der theoretischen Kurve[8]).

---

1) Z. physik. Chem. **32**, 591, 1900; **37**, 414, 1901.
2) Z. physik. Chem. **15**, 218, 1894.
3) Publ. Carnegie Inst. Nr. 60.
4) Z. physik. Chem. **43**, 560, 1903.
5) Z. physik. Chem. **27**, 646, 1898.
6) Z. physik. Chem. **31**, 27, 1899.
7) Amer. Chem. J. **34**, 1, 1905; **37**, 324, 425, 558; **38**, 175, 1907.
8) Die Punkte, vom Anfang aus gerechnet, stammen von folgenden Beobachtern: $CO(NH_2)_2$ J; CH_3CONH_2 1, 2, 4 L; 3, 5 J; $CCl_3COH . H_2O$ 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, R; 11, A; 6. L; 9, 12, J.



Fig. 2.

Fig. 3.

Systematische Abweichungen sind nicht ersichtlich, außer vielleicht bei Äthylformiat[1]).

Bei den Alkoholen wird man wahrnehmen, daß die genauen Angaben Raoults über Äthylalkohol fast vollständige Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve zeigen. Die Abweichungen bei den andern Alkoholen liegen innerhalb der mutmaßlichen Untersuchungsfehler der Angaben. Bei Glyzerin stammen die drei stark abweichenden Punkte

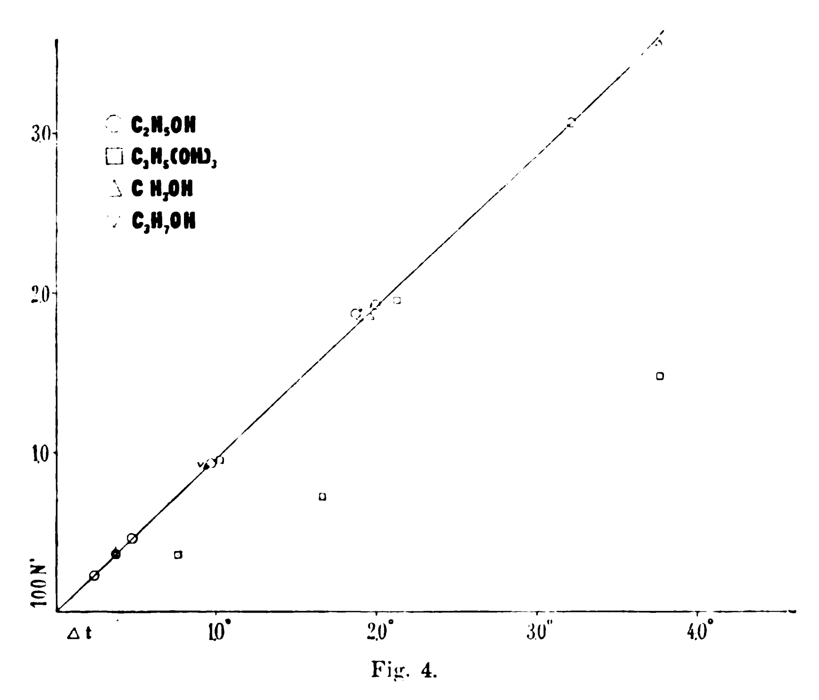


Fig. 4.

aus den Angaben von Jones und Getman. Diese Resultate führen Jones zu dem Schlusse, daß Glyzerin in bemerkenswertem Grade die Tendenz hat, Hydrate von höherem Molekulargewicht zu bilden. Diese Resultate sind jedoch wahrscheinlich um mehr als 100 Prozent fehlerhaft, da die Angaben der andern Beobachter (Loomis und Abegg) keine derartige Abweichung von der theoretischen Kurve aufweisen. Glyzerin scheint im Gegenteil durchaus eine Normalsubstanz zu sein, soweit die Wirkung auf den Gefrierpunkt in Betracht kommt[2]).

1) CH_3COCH_3 1, 3, L; 2 A: Alle anderen A.

2) Die Punkte in Fig. 4 sind: CH_3OH 1 L; 2, 3, J; 4, 5 A: C_2H_5OH 1, 3, 4, 6, 7, Ra; 2, L; 5, J: C_3H_7OH 1 L; 2, 3, J; 4 A.

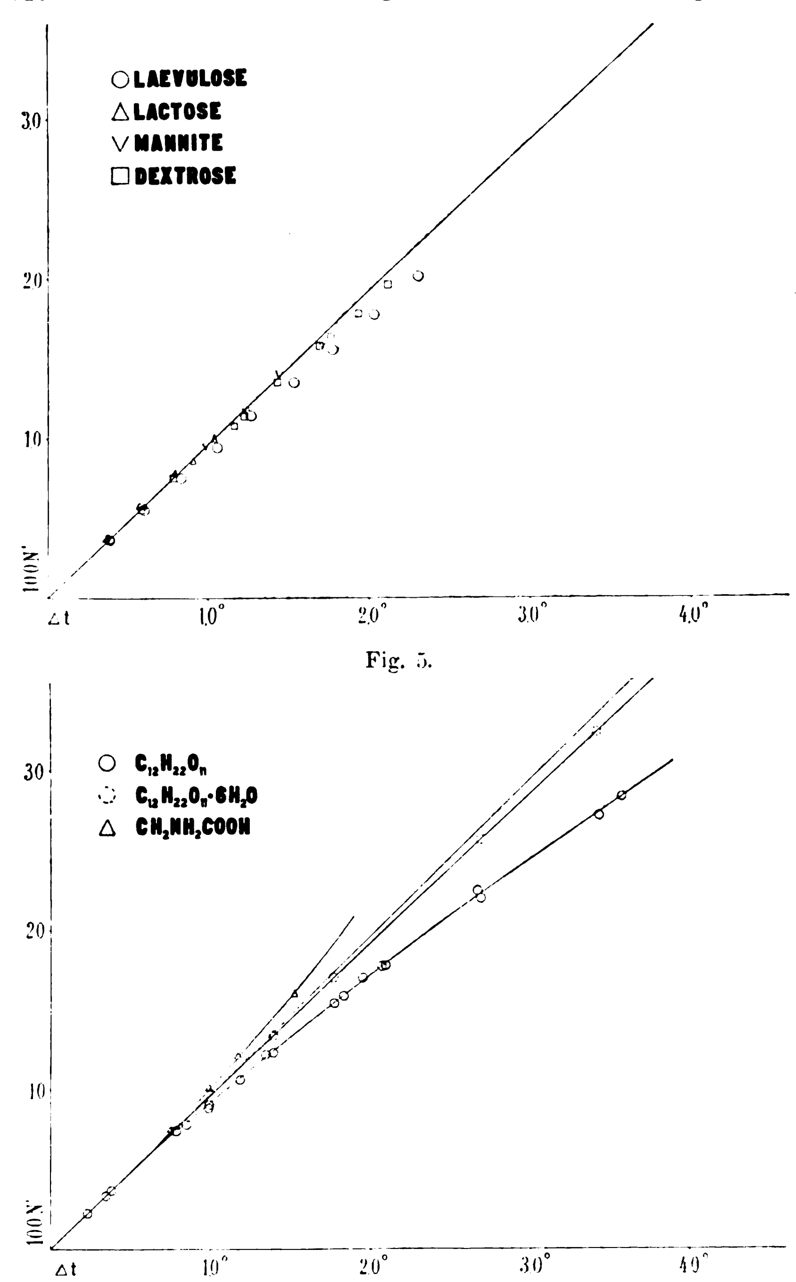

○ LAEVULOSE
△ LACTOSE
∨ MANNITE
□ DEXTROSE
30
20
10
100N'
Δt
1.0°
2.0°
3.0°
4.0°
○ $C_{12}H_{22}O_{11}$
◌ $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6H_2O$
△ CH_2NH_2COOH
30
20
10
100N'
Δt
1.0°
2.0°
3.0°
4.0°

Fig. 5.

Fig. 6.

Die Angaben über Lävulose und Dextrose zeigen entschiedene Abweichung von den theoretischen Werten, wobei die Abweichungen derart sind, wie sie entstehen, wenn die Lösung ein Hydrat bildete[1]).

Im Zusammenhang mit den von Roth an Glukose erhaltenen Resultaten ist ein Punkt bemerkenswert. Roth fand, daß frisch hergestellte Glukoselösungen kleinere Werte für die Molekularerniedrigung gaben, wie gleiche Lösungen, die einige Tage gestanden hatten. Das Anwachsen in der Molekularerniedrigung mit der Zeit entsprach dem Abnehmen in der Rotation. Roth nahm zur Erklärung dieses Resultats Hydratation an, und dies ist wahrscheinlich die richtige Erklärung. In ähnlicher Weise ist allmählich fortschreitende Hydratation, von entsprechender Änderung in der optischen Drehung begleitet, bei Milchzucker untersucht worden und soll später besprochen werden.

Figur 6 gibt die Beobachtungen an Glykokoll und Rohrzucker[2]) wieder, die beide offensichtlich von der theoretischen Kurve abweichen. Bei ersterem ist die Abweichung derart, wie wenn der zu lösende Stoff sich teilweise zu Doppelmolekülen verbände, ein Resultat, das sich mehr oder weniger bei einer amphoterischen Substanz von der Natur der Amidoessigsäure erwarten läßt. Die Abweichung bei Rohrzucker geht derart vor sich, wie wenn Hydratation einträte. Die punktierten Kreise stellen die für Rohrzucker erhaltenen Werte dar, wobei die Annahme gemacht ist, daß er in Lösung als Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 6\,H_2O$ existiert. Diese Annahme liefert Werte, die fast genau mit der theoretischen Kurve zusammenfallen. Die Annahme des Hydrats $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 7\,H_2O$ gibt andrerseits Werte, die längs einer Linie auf der entgegengesetzten Seite der theoretischen Kurve liegen. Jenseits zwei Mol beginnt die Kurve für das Hexahydrat von der theoretischen wieder abzuweichen und unterhalb derselben zu verlaufen.

Die vorhergehende Betrachtung der Gefrierpunktsmethode zeigt klar, daß, wenn diese Methode einigen Wert für die quantitative Untersuchung von Hydratation in Lösung haben soll, man sich einer Formel gleich der hier vorgeschlagenen bedienen muß. Es scheint, daß sie bei normalen und wahrscheinlich anhydrierten Substanzen für stark konzentrierte Lösungen passen würde und daß die Anwendung eben dieser Formel auf das Gebiet der mäßig konzentrierten Lösungen

---

1) Lävulose, J; Laktose 1, L; 3, 5 Hudson (siehe S. 529); 4, 6, J; Dextrose 1, 2, 3, 5, 6, 7, 9, J; 4, 8, 10, R; Mannit 1, 2, J; 3, L.

2) Die Angaben über Glykokoll rühren von Roth her und die über Rohrzucker von Loomis, Morse und Frazer, Raoult und Evan.

zu beschränken sein dürfte, sagen wir bis zu zwei Mol. Wenn man diese Methode auf Lösungen von Elektrolyten anwenden wollte, so würden die Messungen auf Lösungen bis in die Nähe von 0,5—0,7 Mol zu beschränken sein, da bei dieser Konzentration der nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmte Ionisationsgrad wenigstens angenähert als genau anzusehen ist. Wir sind jedoch noch nicht im Besitz hinreichend genauer Angaben für dieses Gebiet, um eine quantitative Deutung der Resultate zu unternehmen. Wenn sich zeigen ließe, daß die Gefrierpunktsangaben für einige Elektrolyte (vielleicht $CsNO_3$ [1])) der theoretischen Kurve anzupassen wären, so würde damit die Wahrscheinlichkeit stark wachsen, daß die Schlüsse auf Hydratation bei den weitesten Abweichungen der Wahrheit am nächsten kämen.

7a. Die Siedepunktsmethode.

Die Kurven, die die Beziehung zwischen der „Molekularerhöhung" des Siedepunkts und der Konzentration in Molen pro 1000 gr Wasser zeigen, weisen in vielen Fällen ähnliche Minima auf, wie wir sie in den entsprechenden Gefrierpunktskurven fanden, nur sind sie im allgemeinen viel weniger ausgeprägt [2]). Die relativen Lagen der Minima für verschiedene Salze mit demselben Anion kommen in der gleichen Reihenfolge vor wie die entsprechenden Gefrierpunktsminima, jedoch im ersten Falle bei größerer Konzentration als im letzten. Von Biltz und Jones ist darauf hingewiesen worden, diese Tatsache scheine anzuzeigen, daß die Komplexität von Hydraten in Lösung mit steigender Temperatur abnähme, ein Schluß, der mit der Tatsache in Übereinstimmung steht, daß die Komplexität fester kristallinischer Hydrate mit steigender Temperatur abnimmt. Dies hat sich auch aus gewissen andern Tatsachen ergeben, besonders den Lösungswärmen, wie später ausgeführt werden wird.

Wie bei allen andern Methoden zur Messung von Änderungen in der Aktivität des Lösungsmittels dürfen die Siedepunktsresultate über

1) Einige von Biltz erhaltene Resultate (l. c., S. 218) über die Gefrierpunkte verschiedener $CsNO_3$-Lösungen zeigen, daß dies Salz möglicherweise sich der theoretischen Kurve anpassen kann. Eine sorgfältige Untersuchung der Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten bei 0° von mäßig konzentrierten $CsNO_3$-Lösungen wäre wünschenswert.

2) Siehe Biltz, Ztschr. physik. Chem. **40**, 209, 1902; Smits, Ztschr. physik. Chem. **39**, 419, 1902; ebenso S. M. Johnson, Trans. Roy. Soc. Ed. **45** [I], 193, 1907. Der Wert der Angaben des letzteren Beobachters wird dadurch beträchtlich gemindert, daß seine Konzentrationen alle in Molen pro Liter ausgedrückt sind.

konzentrierte Lösungen nicht mit Hilfe eines Gesetzes gedeutet werden, das sich nur auf verdünnte Lösungen anwenden läßt, wie dies gewöhnlich geschehen ist. Durch eine vollkommen analoge Methode, wie die bei Ableitung der Gefrierpunktsformel verwandte, läßt sich eine allgemeine Siedepunktsformel für Lösungen von allen Konzentrationen herleiten, die auf der einfachen Annahme beruht, daß die Aktivitäten von zu lösendem Stoff und Lösungsmittel ihren entsprechenden Molverhältnissen proportional seien. Ich würde jedoch diese Abhandlung ungebührlich verlängern, wenn ich diese Methode im einzelnen so besprechen wollte, wie dies bei der Gefrierpunktsmethode geschehen ist. Überdies sind Siedepunktsangaben sehr selten, so daß ich nur einige wenige von Smits[1]) stammende Resultate aufzufinden vermochte, welche die für eine quantitative Behandlung notwendige Genauigkeit annähernd erreichen. Die Methode selbst kommt an Genauigkeit der Dampfdruckmethode, die zunächst betrachtet werden soll, nicht gleich.

7b. Die Dampfdruckmethode.

Von allen Methoden zur Untersuchung von Hydratation in Lösung, die von Änderungen in der Aktivität des Lösungsmittels abhängen, ist im allgemeinen die Methode der Dampfdruckerniedrigung bei weitem vorzuziehen. Da es eine isothermische Methode ist, so ist ihre thermodynamische Behandlung sehr einfach und schließt nicht die Notwendigkeit ein, die Werte zahlreicher physikalischer Konstanten zu kennen, wie Gaskonstante, Wärmekapazitäten, Wärmeeffekte, wie sie im Gefolge von Zustandsänderungen auftreten usw., deren Kenntnis notwendig ist, wenn man die Gleichungen der Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethoden benutzen will. Die Methode hat den weiteren Vorteil, daß sie sich leicht in einem weiten Temperaturbereich anwenden läßt und unter passenden Vorsichtsmaßregeln für einen hohen Grad von Genauigkeit sogar bei tiefen Temperaturen tauglich ist. Überdies sind die relativen Hydratationsgrade für verschiedene Konzentrationen des zu lösenden Stoffs, wie sie aus den Dampfdruckmessungen sich ergeben haben, direkt miteinander vergleichbar, da sie bei derselben Temperatur bestimmt werden können. Andrerseits sind die nach der Gefrierpunktsmethode erhaltenen Resultate niemals direkt miteinander vergleichbar, da sie alle verschiedenen Temperaturen entsprechen, d. h. dem Gefrierpunkte der betreffenden Lösung.

1) loc. cit., S. 418.

Diese wichtige Tatsache, die von den Forschern, welche diese Methode anwandten, gänzlich übersehen zu sein scheint, kann wohl zur Erklärung gewisser Resultate dienen, die an den starken Säuren erhalten wurden und die augenscheinlich zum Massenwirkungsgesetz im Widerspruch standen. Das Massenwirkungsgesetz fordert, daß der Hydratationsgrad einer gegebenen Molekulerart in Lösung bei konstanter Temperatur mit der Verdünnung wächst. Jones und Pearce[1]) deuteten die Gefrierpunktsangaben bei den starken Säuren HCl, HNO_3 und H_2SO_4 als bedingt durch Hydratation; ihre Resultate schienen ihnen dabei den Beweis zu liefern, daß die durchschnittliche molekulare Hydratation des zu lösenden Stoffs mit der Konzentration im Wachsen ist. Beide Forscher zogen hieraus den Schluß, daß Hydrate in solchen Fällen nur in konzentrierten Lösungen bestehen, indem sie die Annahme machten, daß nur das undissoziierte Molekül die Fähigkeit besitzt, Hydrate zu bilden. Diese Annahme, die augenscheinlich einzig zu dem Zweck gemacht wurde, ein Verhalten zu erklären, das sonst, wie man dachte, im Widerspruch zu dem Massenwirkungsgesetz stand, ist durchaus unwahrscheinlich und wird durch keine andern Tatsachen gestützt. Es würde in der Tat nicht überraschen, wenn man fände, daß bei den starken Säuren der Hydratationsgrad beim Gefrierpunkt der Lösung mit der Konzentration wüchse. Diese Säuren besitzen ziemlich große positive Lösungswärmen, deren größerer Teil wohl die Hydratationswärme darstellt. Dementsprechend würde der Hydratationsgrad mit fallender Temperatur wachsen, und es läßt sich daher eher erwarten, daß Schwefelsäure mit der doppelten Zahl von Molen beispielsweise eine größere durchschnittliche Molekularhydratation an ihrem Gefrierpunkt (-11^0) zeigte, wie die nur ein Mol enthaltende Säure an ihrem Gefrierpunkt (-4^0), obgleich bei konstanter Temperatur die Änderung in entgegengesetzter Richtung vor sich gehen müßte.

Um Resultate, die nach der Gefrierpunktsmethode erhalten wurden, direkt miteinander vergleichbar zu machen, muß man sie alle bei der gleichen Temperatur vorzugsweise 0^0 angeben. Dies ließe sich am bequemsten ausführen, wenn man den Dampfdruck jeder Lösung bei 0^0 aus dem beim Gefrierpunkt beobachteten Druck mit Hilfe der thermodynamischen Gleichung berechnete. Eine derartige Bestimmung erfordert jedoch Kenntnis der Lösungswärme bei 0^0 und vielleicht auch

1) Amer. Chem. J. **38**, 729, 1907.

ihres Temperaturkoeffizienten, wenn nämlich die Berechnung ein beträchtliches Temperaturintervall umfaßt[1]).

Die Dampfdruckerniedrigung Δp für die vollkommene Lösung ist durch die Gleichung gegeben:

$$\Delta p = P_0 N', \tag{20}$$

die direkt aus Gleichung (5) folgt. Die Anwendung dieser Gleichung erfordert nur die Kenntnis einer Konstanten p_0, des Dampfdrucks von reinem Wasser bei der in Frage kommenden Temperatur. Die zur Anwendung obiger Gleichung auf Wasserlösungen nötigen Angaben, zum Zweck die Zusammensetzung von Hydraten zu bestimmen, sind zurzeit unbrauchbar. Die genauesten Dampfdruckmessungen an mäßig konzentrierten Lösungen scheinen jene von Smits[2]) zu sein, die er alle bei 0° nach einer statischen Differentialmethode vornahm. Er untersuchte Lösungen von $NaCl$, H_2SO_4, KNO_3 und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Bei den beiden ersten Substanzen treten Minima in den Werten der molekularen Dampfdruckserniedrigung ungefähr bei 0,5 Mol Konzentration auf. Zur Erläuterung der Methode, den Hydratationsgrad aus Dampfdruckangaben zu berechnen, wollen wir uns der Formel für Smits' Angaben über Rohrzucker bei 0° bedienen.

Wir haben als Hauptgleichungen für eine vollkommene Lösung:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n'}{n' + n} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n'(1+\gamma)}{(1+\gamma)\,n' + n}. \tag{21}$$

Für einen Nichtelektrolyten wird $\gamma = 0$ und daher:

$$n = \frac{n' p_0}{\Delta p} - n'. \tag{22}$$

Für eine Zuckerlösung, die 1,0089 Mole Zucker auf 100 gr Wasser enthielt, fand Smits $\Delta p = 0{,}09125$ mm. Nehmen wir $p_0 = 4{,}579$ mm an (nach Landolt und Börnstein), so ergibt die obige Gleichung

---

1) Fehler, veranlaßt durch ungenügende Würdigung der Tatsache, daß alle nach der Gefrierpunktsmethode erhaltenen Resultate sich nicht auf 0°, sondern auf den Gefrierpunkt der betreffenden Lösung beziehen, sind gar nicht selten. So berechnet Smits (Ztschr. physik. Chem. **39**, 424, 1902 und **51**, 40, 1905) mit Verwendung der van Laarschen Formel, welche Dampfdrucks- und Gefrierpunktserniedrigung miteinander verknüpft, die Werte von Δp für konzentrierte Lösungen aus den Gefrierpunktsangaben, vergleicht sie mit seinen bei 0 Grad direkt gemessenen Werten und findet dabei „gute Übereinstimmung". Übereinstimmung läßt sich nur für Lösungen erwarten, deren Lösungswärmen zu vernachlässigen sind, weil die für Δp nach seiner Formel erhaltenen Werte sich nicht auf 0°, sondern auf den Gefrierpunkt der Lösung beziehen.

2) loc. cit.

$n = 49{,}8$. Da die Gesamtzahl Mole des vorhandenen Wassers $\frac{1000}{18}$ $= 55{,}5$ ist, so stellt der Unterschied 5,7 Mole die durchschnittliche molekulare Hydratation dar, die man zur Erklärung annehmen muß, wenn man die Abweichung vom Gesetz der vollkommnen Lösung der Hydratation zuschreiben will. Diese wesentliche Übereinstimmung mit dem aus den Gefrierpunktsangaben erhaltenen Resultat gleich 6,0 Molen bedeutet eine Bestätigung der experimentellen Angaben, ist aber keine theoretisch unabhängige Stütze für die Hydratationstheorie. Da der Temperaturunterschied ($= 2{,}0^0$) zwischen den Dampfdrucks- und Gefrierpunktsergebnissen nur gering ist, ebenso wie die Lösungswärme, mußten sie notwendig zu demselben Resultat in bezug auf Hydratation führen.

8. Die Methode der Löslichkeitserniedrigung.

Die Erscheinung der Löslichkeitserniedrigung oder der „Aussalzeffekt", wie man ihn häufig genannt hat, hat erhebliche Aufmerksamkeit von seiten der Forscher erfahren und verschiedene Theorien zu seiner Erklärung veranlaßt. Wir werden unsere Aufmerksamkeit in der vorliegenden Abhandlung auf das Hydratproblem beschränken. Euler[1]) wies darauf hin, daß sich der Aussalzeffekt ansehen läßt als Funktion des innern Drucks der Lösung (Binnendruck). Diese Ansicht wurde auch durch Geffcken[2]) in seiner kritischen Betrachtung dieses Gegenstands gestützt. Rothmund[3]) fügte dazu die Hypothese, daß der „Aussalzeffekt" in erster Linie veranlaßt sei durch eine Vereinigung von der Aussalzsubstanz mit einem Teil des Lösungsmittels, wodurch der Betrag an „frei" vorhandenem Lösungsmittel verringert und seine Lösungsfähigkeit herabgedrückt würde. Levin[4]) jedoch bekämpfte beide Hypothesen, indem er daran festhielt, daß die richtige Erklärung in einer gegenseitigen Einwirkung der beiden zu lösenden Stoffe aufeinander zu finden sei.

Man wird bei der Prüfung des Aussalzeffekts zunächst bemerken, daß wir es immer mit einem dreifachen System zu tun

1) Ztschr. physik. Chem. **31**, 368, 1899.

2) Ztschr. physik. Chem. **49**, 287, 1904. Über Beziehungen zwischen Löslichkeitserniedrigung und andern physikalischen Eigenschaften von Lösungen wie Kompressibilität und Oberflächenspannung siehe eine neue Abhandlung von Ritzel (Ztschr. physik. Chem. **60**, 319, 1907).

3) Ztschr. physik. Chem. **33**, 413, 1900.

4) Ztschr. physik. Chem. **55**, 530, 1906.

haben. Aus diesem Grunde läßt sich die Methode so schwierig vom thermodynamischen Standpunkt aus zur Genüge behandeln. Es ist zwar richtig, daß sich genaue Differentialgleichungen aufstellen lassen, nur lassen sie sich in der Regel nicht integrieren. Betrachten wir beispielsweise ein System, das aus N'-Molen eines zu lösenden Stoffs S' und N''-Molen eines zweiten zu lösenden Stoffs bestehen soll, welchen wir zur Bequemlichkeit die in N-Molen Wasser gelöste „Aussalzsubstanz" S'' nennen wollen, während $N' + N'' + N = 1$ ist. Wenn wir die Anzahl Mole einer Komponente des Systems vermehren, sagen wir der Substanz S'', so läßt sich für die entstehenden Änderungen in den Aktivitäten aller Komponenten der Mischung zeigen [1]), daß die Verknüpfungsgleichung besteht:

$$\left(\frac{N'\,\delta \ln \xi' + N''\,\delta \ln \xi'' + N\,\delta \ln \xi}{\delta N''}\right)_{P,T} = 0. \qquad (23)$$

Dies wäre alles, was uns rein thermodynamische Beziehungen über die in einem solchen System eintretenden Änderungen sagen können.

Wird die Lösung mit dem zu lösenden Stoff S' gesättigt, so wird ihre Aktivität dadurch konstant und $\delta \ln \xi' = 0$, woraus für die Gleichung folgt:

$$\left(\frac{N''\,\delta \ln \xi'' + N\,\delta \ln \xi}{\delta N''}\right)_{P,T} = 0. \qquad (24)$$

Wenn die Konzentration der Substanz S'' hinreichend niedrig ist, so daß die Bedingung der vollkommnen Lösung erfüllt ist, erhalten wir (siehe Abschnitt 4, Seite 502):

$$\xi'' = \xi_0'' N''.$$

Wenn wir auf beiden Seiten den Logarithmus nehmen und differenzieren, erhalten wir:

$$\delta \ln \xi'' = \delta \ln N'',$$

woraus sich durch Substitution in Gleichung (24) ergibt:

$$N\,d \ln \xi = -\,d N'' \qquad (25\text{a})$$

oder

$$d \ln \xi = \frac{d\xi}{\xi} = -\frac{dN''}{N}, \qquad (25\text{b})$$

eine Gleichung, die zuerst Lewis [2]) aufstellte. Für den Fall, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels Boyles Gesetz gehorcht, folgt:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dN''}{N} \qquad (26\text{a})$$

---

1) Siehe Lewis, Proc. Amer. Acad. 55, 530. 1906.

2) loc. cit., S. 279.

oder

$$\left(\frac{\delta p}{\delta N''}\right)_T = -\frac{p}{N'}, \tag{26b}$$

was mit Gleichung (6) für ein binäres System identisch ist. In Worte gefaßt, bedeutet es, daß die Zufügung eines zu lösenden Stoffs zu einer gesättigten Lösung einer Substanz S' die gleiche Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels hervorbringt, wie sie eintreten würde, wenn man den gleichen Betrag des Lösungsmittels in reinem Zustand zufügte. Dieser Schluß setzt natürlich voraus, daß keine Komplexbildung zwischen den beiden zu lösenden Stoffen eintritt. Es ist daher augenscheinlich, soweit es sich um die Untersuchung der Änderung in der Aktivität des Lösungsmittels handelt, von keinem Vorteil, sondern eher von Nachteil, einen zu lösenden Stoff S' anzunehmen, weil dies immer die Möglichkeit einer wechselseitigen Einwirkung beider zu lösenden Stoffe mit sich bringt. Besonders wegen dieser Möglichkeit ist ein System von drei Komponenten so selten zur Untersuchung der Beziehungen zwischen zwei dieser Komponenten verwandt worden. In der Tat zeigt eine Prüfung der zahlreichen Angaben über den „Aussalzeffekt", daß sich die Resultate im allgemeinen aus der einfachen Annahme wechselseitiger Einwirkung von Lösungsmittel und „Aussalzsubstanz" nicht erklären lassen. Einwirkung von zu lösendem Stoff und „Aussalzsubstanz" tritt ebenfalls mehr oder weniger ein und zwar hängt dies von der Natur beider zu lösenden Stoffe ab.

Levin[1]) scheint geneigt, diese letztere Erscheinung als vollkommen ausreichende Erklärung zu betrachten, da er die Hydrathypothese gänzlich beiseite läßt. Sein Grund, den auch vorher schon Mc Lauchlan[2]) angeführt hat, ist folgender: „Soll also die Hydrattheorie zur Erklärung der Löslichkeitsbeeinflussung herangezogen werden, so dürfen die in Betracht kommenden Lösungen nicht mehr als „verdünnte" gelten. Da aber die hier zur Diskussion herangezogenen Konzentrationen immerhin nicht sehr hohe sind, so scheint es erlaubt, zur Gewinnung eines angenähert richtigen Resultats die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden, im besonderen das Massenwirkungsgesetz und den von Nernst[3]) bewiesenen Satz, daß die aktive Masse des Wassers seinem Dampfdruck proportional ist. Die einfachste Vorstellung, die man sich von dem Einfluß einer Hydratisierung auf die Löslichkeit bilden kann, ist folgende. Infolge der Hydratbildung der ersten Substanz

1) loc. cit. S. 528.
2) Ztschr. physik. Chem. **44**, 624, 1903.
3) Theoret. Chem. (3. Aufl.) S. 598, 1900.

steht dem zweiten Stoff weniger Lösungsmittel zur Verfügung, seine Löslichkeit sinkt. Nun beträgt die Dampfspannungserniedrigung in normalen Lösungen starker Elektrolyte etwa 4 Prozent, um ebensoviel nimmt nach dem Nernstschen Satze die aktive Masse des Wassers ab, während bei gleicher Konzentration die Löslichkeitsbeeinflussung durch starke Elektrolyte im Durchschnitt etwa 20 Prozent beträgt. Diese Erklärungsweise ist daher nicht anwendbar, worauf bereits Mc Lauchlan hingewiesen hat."

Dieser Beweis enthält die stillschweigende Voraussetzung, daß die Funktionsbeziehung zwischen der Lösungsfähigkeit eines Lösungsmittels und seiner aktiven Masse, wie sie aus dem Dampfdruck bestimmt wird, Proportionalität besitze, eine Annahme, die kaum gerechtfertigt erscheint.

Wenn die „Aussalzmethode" einigen Wert zur Bestimmung der Zusammensetzung von Hydraten in Lösung haben soll, so muß folgende Bedingung klar erfüllt werden: die Löslichkeit S eines in wäßriger Lösung aufzulösenden Stoffs ist proportional den Molen N_w „freien" Wassers, die in der Lösung vorhanden sind, d. h.:

$$S = S_0 \cdot N_w, \tag{27}$$

worin S_0 die Löslichkeit in einem Mol reinen Wassers bedeutet. Gibt man die Richtigkeit der Voraussetzung zu, so könnte der Hydratationsgrad in jedem Falle aus den experimentell gefundenen Abweichungen bestimmt werden. Unglücklicherweise für die Zwecke der Hydratationsforschung fand sich, daß diese Annahme mehr Ausnahme als Regel war.

Einige wenige Beispiele sollen dazu dienen, die Resultate zu erläutern, die man bei Anwendung dieser Methode auf die Hydratationsuntersuchung erhielt. Wir haben bereits gesehen [1]), daß nach Gefrierpunktsangaben Chloralhydrat in wäßriger Lösung eine „Normalsubstanz" ist und daher vorzugsweise nicht Hydrate bildet. Sein Vorhandensein in der Lösung würde daher in mäßiger Konzentration die Löslichkeit eines zweiten zu lösenden Stoffs, mit dem es nicht irgendwie eine Verbindung eingeht, nicht beeinflussen. Dies hat sich in der Tat für Wasserstoff herausgestellt, wie sich aus folgender Tabelle ergibt, die Philip [2]) aus den Angaben von Knopp [3]) gemäß obiger Voraussetzung berechnet hat.

1) Siehe Fig. 2, S. 508.
2) Philip, Trans. Far. Soc. 3, 141, 1907.
3) Knopp, Ztschr. physik. Chem. 48, 97, 1904.

Tabelle II.

Prozent von Chloralhydrat	ccm gelösten H_2 auf 100 gr H_2O
0,0	18,83
4,91	18,95
7,69	18,92
14,56	18,78
18,77	18,69
29,5	19,07

Wir haben (Fig. 6, S. 510) gesehen, daß die Gefrierpunkts- und Dampfdrucksmessungen an Rohrzuckerlösungen eine Hydratation von ungefähr sechs Molen Wasser auf ein Mol Rohrzucker ergeben. Aus Steiners[1]) Resultaten über die Löslichkeit von Wasserstoff in Rohrzuckerlösungen hat Philip folgende Tabelle berechnet.

Tabelle III.

Prozent Zucker	ccm gelösten H_2 auf 1000 gr H_2O bei 15^0	Durchschnittliche Molekularhydratation von Zucker
0,00	18,83	—
16,67	17,55	6,5
30,08	16,27	6,0
47,65	13,95	5,4

Die Zahlen in der letzten Spalte zeigen, daß die Anwesenheit eines jeden Mol Rohrzuckers in der Lösung dieselbe Wirkung auf die Löslichkeit von Wasserstoff ausübt, wie es die Entfernung von 6 Molen Wasser tun würde. Soweit scheinen die Resultate in vollkommner Übereinstimmung mit denen zu stehen, die nach den vorher besprochenen Methoden gewonnen wurden. Wenn wir jedoch zu Elektrolyten zurückkehren, findet sich hier keine Übereinstimmung. In der folgenden Tabelle sind Resultate angegeben, die ich für drei Elektrolyte nach den Angaben von Steiner über die Löslichkeit von Wasserstoff in wäßrigen Salzlösungen bei 15^0 erhalten habe.

1) Wied. Ann. 52, 275, 1894.

Tabelle IV.

Zu lösender Stoff	Mole Salz auf 1000 gr H_2O	ccm H_2 auf 1000 gr H_2O	„Durchschnittliche Molekularhydratation" des zu lösenden Stoffs
KCl	0,500	17,30	9,0
	0,956	16,09	8,5
	1,51	14,54	8,4
	2,28	12,54	8,1
	2,65	11,56	8,1
NaCl	0,740	16,20	10,5
	1,75	12,70	10,3
	2,28	10,84	10,3
	3,45	7,80	9,5
LiCl	0,804	16,78	7,5
	1,65	14,78	7,2
	3,18	11,60	6,7

Nach diesen Resultaten würde es scheinen, als ob *LiCl* die geringste Hydratation von diesen Chloriden hätte, während alle anderen Anzeichen übereinstimmend dafür eine sehr hohe Hydratation ergeben.

Die Reihenfolge, in der die „Aussalzfähigkeit" der verschiedenen Ionen wächst, ist nach Rothmund:

Kationen: NH_4, Cs, Li, Rb, K, Na;
Anionen: NO_3, J, Br, Cl, SO_4.

Diese Reihenfolge ist nahezu unabhängig von der Natur des auszusalzenden Nichtelektrolyten. Diese Tatsache scheint anzudeuten, daß der Aussalzeffekt in diesen Fällen eher durch die Einwirkung der Aussalzsubstanz auf das Lösungsmittel als auf den zu lösenden Stoff entstanden ist. Dieser Schluß wird weiter gefestigt durch die Tatsache, auf die zuerst Rothmund[1]) hinwies, daß in vielen Fällen die Lösungswärme des zu lösenden Stoffs in der Salzlösung die gleiche ist wie in reinem Wasser, was im allgemeinen nicht der Fall wäre, wenn eine Reaktion zwischen dem zu lösenden Stoff und der Aussalzsubstanz einträte. Man wird bemerken, daß die oben angegebene Reihenfolge der Ionen eine andere ist, als sie sich aus den Gefrierpunkts- und sonstigen Angaben ergibt, woraus klar hervorgeht, daß, wenn man Hydratation zur Erklärung der Löslichkeitserniedrigung annehmen will, dieselbe mit andern Effekten verknüpft ist. Überdies ist

1) loc. cit.

Tabelle V.

Durchschnittliche Hydratation von Salzen in Lösungen von Molkonzentration.

Bezeichnung	Hydrolyse: Rohrzucker	Hydrolyse: Methyl-Azetat	Löslichkeit: Wasserstoff					Sauerstoff	Stickoxyd			Stickstoff	Kohlendioxyd		Phenylthiokarbamid			Salizylsäure	Äthylazetat
Beobachter	Caldwell u. Whymper	Watson	Gordon	Steiner	Geffcken	Braun	Knopp	Geffcken	Roth	Geffcken	Knopp	Braun	Geffcken	Setschenow	Biltz	Rothmund	Bogdan	Hoffmann u. Langbeck	Euler
Temperatur	25°	25°	15°	15°	25°	25°	20°	25°	25°	25°	20°	25°	25°	15—22°	20°	[illegible]	25°	25°	28°
$CaCl_2$	22	20	19,1	19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$BaCl_2$	19	18	—	—	—	27,0	—	—	—	—	—	37,0	—	—	22,0	—	—	—	—
$NaCl$	13	10	11,2	11.2	—	10,5	—	14,0	12,0	—	—	20,9	—	10,1	14,9	—	—	13	18,1
KCl	10	8	9,9	10,1	—	—	10	—	—	—	—	—	6,4	5,7	12,0	—	—	8	15,6
$LiCl$	—	—	8,5	8,3	—	—	—	—	—	9,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4Cl	10	5	—	—	—	—	—	—	—	4,2	—	—	—	1,7	—	—	—	—	—
KBr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,8	—	—	—	—	7,3	—	—	—	—
$Sr(NO_3)_2$	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NaNO_3$	11	3	9,5	10,1	—	—	11	—	—	—	10	—	—	7,0	—	4,0	5,8	—	—
KNO_3	8	1	9,2	9,0	—	—	7	—	—	—	7	—	3,2	5,8	—	2,5	3,6	—	5,1
$LiNO_3$	13	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	7	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$AgNO_3$	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,4	—	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	—	—	16,0	—	—	19.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH	—	—	—	—	14,0	—	—	18,0	—	14,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H_3PO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	—	—	—	—	2,6	—	—	2,7	—	1,4	—	—	0,6	—	—	—	—	—	—
HNO_3	—	—	—	—	1,4	—	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

die obige Reihenfolge nicht einwandfrei, da einige Ausnahmen bekannt sind.

Außer den oben erwähnten Versuchen, Hydratation aus dem Aussalzeffekt zu ermitteln, mögen noch einige neuere Arbeiten von Armstrong[1]) u. a. angeführt werden. Armstrong untersuchte die Aussalzwirkung von Äthylalkohol und hydrochloriger Säure auf wäßrige Lösungen der Haloidsalze der Alkalimetalle bei 25° und berechnete die „wahrscheinliche molekulare Hydratation" der beiden Fällungsmittel nach obigem Prinzip. Die Resultate für Äthylalkohol beispielsweise variierten von 0,64—4,2 Mole Wasser entsprechend der Konzentration und dem ausgesalzten Salz. Es ist kaum nötig zu sagen, daß, was sonst auch immer diese Werte bedeuten mögen, sie keine Hydratation angeben.

Armstrong hat ferner alle Angaben[2]) über den Aussalzeffekt gesammelt und die „durchschnittliche molekulare Hydratation" einer Anzahl Säuren, Salze und Basen ausgerechnet. Seine Zahlen sind in Tabelle V wiedergegeben. Die „Hydrolyse" überschriebene Spalte soll später besprochen werden.

Im Zusammenhang mit der Besprechung dieser Methode mag die Wirkung von Salzen auf die Trennung einer Lösung in zwei Phasen besprochen werden.

Smirnoff[3]) hat diese Erscheinung an Isobuttersäure und Wasser untersucht. Die Untersuchungsmethode bestand darin, die Temperatur zu bestimmen, bei der verschiedene Mengen des betreffenden Salzes bewirkten, daß die Lösung sich trübte infolge der Abscheidung der Isobuttersäure. Er fand, daß die Wirkung der Kationen wuchs in der Reihe: *Cs*, *Rb*, NH_4, *K*, *Na*, *Li*, *Cd*, *Ba*, *Sr*, *Ca*, *Mg*, *M* und der Anionen in der Reihe: NO_3, *Br*, $^1/_2 SO_4 Cl$.

Man wird bemerken, daß hier die Reihenfolge der Kationen die gleiche ist wie in ihrer früher besprochenen Wirkung auf Gefrierpunkt, Siedepunkt usw.[4]). Smirnoff schreibt sein Ergebnis der Hydratation von Salzen in Lösung zu.

---

1) Proc. Roy. Soc. London **79**, 567, 586, 1907.

2) Für ein vollständiges Verzeichnis der Arbeiten über den Aussalzeffekt siehe die Schriften von Levin und Geffcken, loc. cit.

3) Ztschr. physik. Chem. **58**, 667, 1907.

4) In diesem Zusammenhang siehe auch die Arbeit von Timmermans, Über die kritischen Lösungstemperaturen dreifacher Gemische. Ztschr. physik. Chem. **58**, 129, 1907.

9. Verteilung eines zu lösenden Stoffs zwischen einem Lösungsmittel und einer zweiten nichtmischbaren Phase.

Diese Methode soll zur Behandlung in drei Abteilungen A, B und C geschieden werden. Unter Teil A soll der Grenzfall besprochen werden, in dem die zweite nichtmischbare Phase aus dem rein festen oder flüssigen zu lösenden Stoff besteht. Dieser Fall umfaßt daher das Hauptphänomen der Löslichkeit einer Substanz in Wasser und behandelt die Erscheinung der Hydratation. Abteilung B soll sich mit einem besonderen Fall von Löslichkeit befassen, in dem der zu lösende Stoff den sogenannten „Maximalbetrag der Lösung“ ausmacht. Der Fall, wo die zweite nichtmischbare Phase eine Flüssigkeit oder ein Gas ist, soll in Teil C behandelt werden.

9A. Löslichkeitstemperaturkurven.

Aus der allgemeinen Gestalt der Löslichkeitstemperaturkurven gewisser Substanzen in wäßriger Lösung läßt sich eine bestimmte Kenntnis hinsichtlich des Umfangs von Hydratation in der Lösung gewinnen. Von

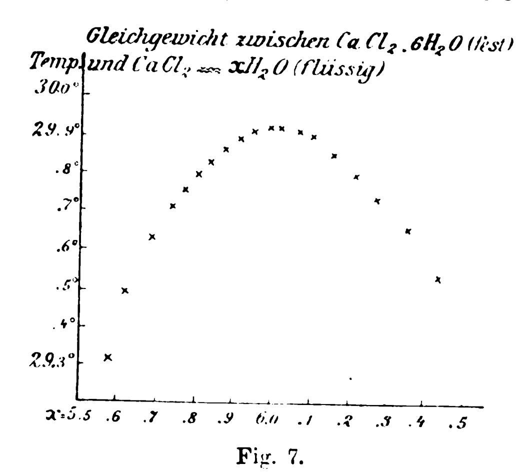


Fig. 7.

besonderem Interesse in dieser Hinsicht sind die Löslichkeitskurven von kristallinischen Hydraten, von denen viele untersucht worden sind. Eine gute Erläuterung für diese Art Kurven findet sich bei $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, das zuerst Roozeboom[1]) untersucht hat. Diese Kurve, die

1) Ztschr. physik. Chem. 4, 32, 1889.

Lidbury[1]) sorgfältig bestimmt hat, ist in Fig. 7 wiedergegeben. Als Ordinaten sind Temperaturen und als Abszissen Mole von H_2O pro Mol $CaCl_2$ in der flüssigen Phase eingetragen. Wie aus der Form der Kurve hervorgeht, wächst die Löslichkeit von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ in Wasser allmählich mit der Temperatur, erreicht bei 29,92⁰ ein Maximum und nimmt dann allmählich ab. Der erste Zweig der Kurve entspricht einer flüssigen Phase, die mehr, der zweite einer, die weniger als 6 Mole H_2O auf ein Mol $CaCl_2$ enthält. Auf dem Höhepunkt hat die

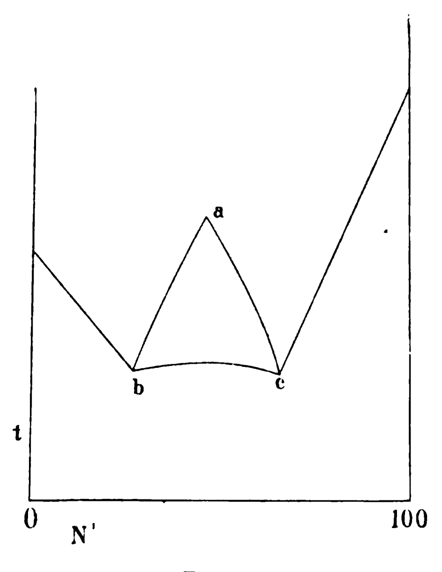


Fig. 8.

Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie der feste Körper, und dieser Punkt stellt daher den Schmelzpunkt von $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ dar.

Die Wirkung des Hydratationsgrades in der flüssigen Phase auf die Gestalt der Löslichkeitskurve läßt sich richtig verstehen, wenn man die Wirkung betrachtet, die durch Zufügen von $CaCl_2$ oder H_2O auf die Flüssigkeit, die in Berührung mit festem $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ kommt, am Schmelzpunkt hervorgerufen wird. Zwei Grenzfälle sind möglich: 1. es gibt keine Dissoziation in der flüssigen Phase, indem die Hydra-

1) Ebenda **39**, 460, 1902.

tation vollkommen ist; 2. die Flüssigkeit ist praktisch vollkommen dissoziiert in $CaCl_2$ und H_2O. Im ersteren Falle wird die Gefrierpunktserniedrigung beim ersten Zufügen beider $CaCl_2$ oder H_2O zur Flüssigkeit proportional der Anzahl zugefügter Mole sein und ließe sich für eine vollkommene Lösung nach Gleichung (18) ausdrücken (Abschnitt S. 506). Die beiden Kurven, eine für Zufügung von $CaCl_2$, die andere für Zufügen von Wasser, würden sich unter spitzem Winkel schneiden und auf dem ersten Teil ihres Verlaufs gerade Linien bilden. Zwei derartige Kurven *ab* und *ac* sind in Fig. 8 wiedergegeben, die eine Schmelzpunktskurve eines „pseudobinären" Systems darstellt und eine einzige Verbindung zwischen den beiden Komponenten aufweist.

Im zweiten Fall, wo die Flüssigkeit stark dissoziiert ist, ist sowohl theoretisch[1]) wie experimentell[2]) nachgewiesen worden, daß das erste Zufügen beider Dissoziationsprodukte hier bei $CaCl_2$ oder H_2O keine Wirkung auf den Gefrierpunkt ausübt. Die Kurve wird daher in diesem Fall eine einfache gerade Linie oder flach gekrümmte Kurve wie *bc* in Fig. 8 sein. Diese beiden Kurven stellen die Grenzfälle dar, zwischen denen man alle experimentellen Kurven findet.

Hinsichtlich der Hydratation in der flüssigen Phase kann bestimmt behauptet werden[3]), daß das alleinige Vorkommen eines festen kristallinischen Hydrats im Gleichgewicht mit seiner Lösung ein Beweis ist für das Vorhandensein einer derartigen Verbindung in der flüssigen Phase. Je größer die Dissoziation im geschmolzenen Zustand ist, um so flacher wird die Löslichkeitskurve in ihrem Scheitelpunkt sein. Das Fehlen einer festen Verbindung, die im Gleichgewicht mit einer Lösung sich befindet, ist jedoch kein Anzeichen des Nichtvorkommens einer derartigen Verbindung in der flüssigen Phase. Das Heptahydrat von Natriumsulfat ist ein ähnliches Beispiel eines kristallinischen Hydrats, das in Berührung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfat nicht beständig ist, und dessen Löslichkeitskurve wir nur infolge der langsamen Umwandlung in das stabile System erhalten können. Viele solche Beispiele lassen sich anführen, am bemerkenswertesten sind jedoch die vier kristallinischen Hydrate von Kalziumchromat, von denen keins in Kontakt mit einer wäßrigen Kalziumchromatlösung beständig ist. Daß jedoch solche Hydrate in der Lösung vorhanden

---

1) Stortenbecker, Ztschr. physik. Chem. **10**, 183, 1892. Lewis, Proc. Amer. Acad. **43**, 1907. Ztschr. physik. Chem. **61**, 129, 1907.

2) Kremann, Monatshefte **25**, 1283, 1904.

3) Roozeboom und Aten, Ztschr. physik. Chem. **53**, 465, 1905.

sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß sie sich durch Zufügen anderer Substanzen zur Lösung, z. B. Alkohol, ausfällen lassen.

Zwei Beispiele, die der neueren Literatur entnommen sind, sollen dazu dienen, die beiden extremen Arten von Löslichkeitskurven für Verbindungen zu erläutern. In Fig. 9 haben wir an dem System Dinitrotoluol-Naphthalin[1]) ein Beispiel für einen hohen Dissoziationsgrad in flüssigem Zustand. Fig. 10 erläutert an dem System Methyljodid-Pyridin[2]) das andere Extrem, indem die Verbindung wenig, wenn überhaupt, Dissoziation in der Lösung aufweist. Die Löslichkeitskurven der meisten Hydrate zeigen den gleichen gerundeten Höhe-

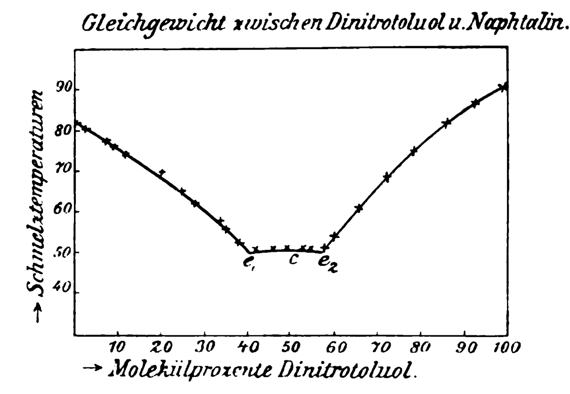


Fig. 9.

punkt wie $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ und sind daher merklich in flüssigem Zustand dissoziiert. Man hat in einigen Fällen Versuche gemacht, den Dissoziationsgrad aus der Gestalt der Löslichkeitskurve zu ermitteln[3]). Derartige Berechnungen haben besonders bei kristallinischen Hydraten nur geringen Wert infolge der Anzahl willkürlicher Annahmen, die man dabei machen muß. Meistens kann man sagen, daß man aus einer Betrachtung der Löslichkeitskurve eines kristallinischen Hydrats eine rohe Vorstellung von der Dissoziation in flüssigem Zustand erhalten kann.

Bei Behandlung der Löslichkeit einer Flüssigkeit in einer andern

1) Kremann, l. c., S. 1283.

2) Aten, Ztschr. physik. Chem. **54**, 127, 1905.

3) Kremann, l. c., Findlay und Hickmans, Journ. Chem. Soc. **91**, 905, 1907. Van Laar, Kon. Akad. Wets., S. 711, 1906. Kremann, Sitzungsber. Wien. Akad. **116**, 821, 1907.

hat man in gewissen Fällen geschlossene Kurven gewonnen und eine obere sowie untere kritische Temperatur beobachtet. Ein Beispiel dafür ist das von Hudson[1]) untersuchte Nikotin und Wasser. Oberhalb 210° und unterhalb 60° sind diese beiden Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar. Die Erscheinung einer geschlossenen Löslichkeitskurve hat man als charakteristisch für ein dreifaches System angesehen. So hat Dologolenko[2]) neuerdings nachgewiesen, daß die

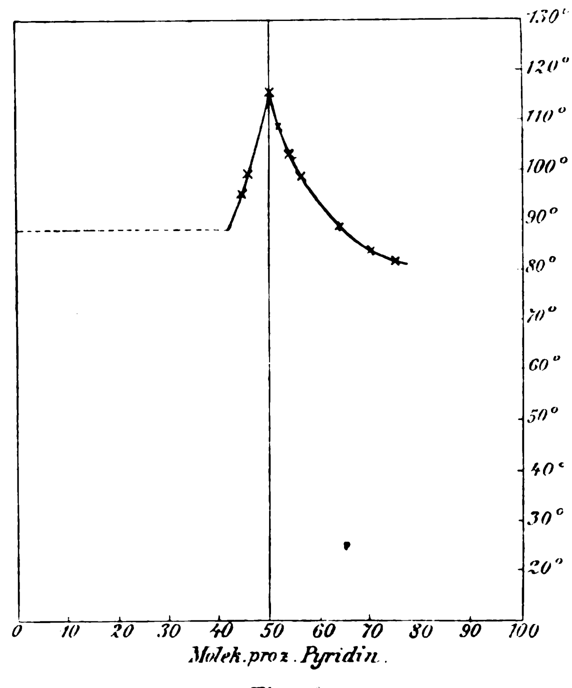


Fig. 10.

früher erhaltene geschlossene Kurve für das System Wasser—sekundärer Butylalkohol veranlaßt wird durch die Anwesenheit von Spuren tertiären Butylalkohols. Wenn man den vollkommen reinen sekundären Alkohol verwandt hat, beobachtet man die untere kritische Temperatur nicht. Bei dem System Nikotin—Wasser führt die geschlossene Kurve, zusammen mit einer beträchtlichen Kontraktion und Wärmeentwicklung beim Mischen, Hudson zu dem Schluß, daß sich

1) Ztschr. physik. Chem. **47**, 113, 1904.
2) Ztschr. physik. Chem. **62**, 499, 1908.

ein Hydrat in Lösung bilde, so das System in ein dreifaches verwandele und die für ein solches System typische geschlossene Kurve hervorrufe.

9B. Maximalbetrag von Lösung.

Diese Methode zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Hydrat und Anhydrid in Lösung wurde von C. S. Hudson[1]) entwickelt und von ihm zum Studium der Hydratation von Milchzucker in Lösung verwandt. Drei Arten von Milchzucker sind bekannt, ein Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11}H_2O$ und zwei Anhydride α und β. Das α-Anhydrid wird aus dem Hydrat durch Erhitzen des letzteren auf 125° unter konstantem Druck erhalten. Es ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (2500 Cal pro Mol) und bildet unmittelbar eine Lösung, die in jeder Hinsicht mit der identisch ist, die beim Lösen des Hydrats erhalten wird. Es ist daher den meisten Anhydriden sehr ähnlich.

Wenn jedoch ein großer Überschuß von festem Milchzuckerhydrat mit Wasser aufgeschüttelt wird, so bildet sich in wenigen Minuten eine Lösung, deren Konzentration (genannt die Anfangslöslichkeit $S_0{}^H$) von dem Betrag der vorhandenen festen Phase unabhängig ist. Bei fortgesetztem Aufschütteln mit Wasser wächst die Konzentration von Milchzucker in der Lösung langsam an bis zu einem vollkommen abgegrenzten Betrag, genannt „der Maximalbetrag der Lösung", bis am Ende eine Löslichkeit S_∞^H erreicht ist. Dieses allmähliche Anwachsen in der Löslichkeit ist, wie Hudson nachgewiesen hat, veranlaßt durch eine langsame Dehydratation eines Teils von gelöstem Hydrat und Bildung eines gewissen Betrags von β-Anhydrid in der Lösung.

Das gesamte Anwachsen an Löslichkeit $S_\infty^H - S_0{}^H$ stellt die Konzentration von β-Anhydrid dar, die mit $S_0{}^H$-Molen Hydrat im Gleichgewicht ist. Nach dieser Ansicht ist der Betrag des Anwachsens in der Löslichkeit des festen Hydrats H_H gleich dem Betrag der Änderung des Hydrats zum Anhydrid in der Lösung. Messungen des „Maximalbetrags von Lösung", die bei drei verschiedenen Temperaturen

---

1) J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1065, 1904. Siehe auch eine neue Abhandlung von Hudson und Brown, Die Lösungswärmen der drei Arten Milchzucker. Ebenda **30**, 960, 1908. Außer dem in obigen Schriften enthaltenen Material bin ich durch die Liebenswürdigkeit von Dr. Hudson instandgesetzt, in die Erörterung dieser Methode noch einige neue (bisher unveröffentlichte) Resultate aufzunehmen, die er über die Gefrierpunkte, Dampfspannungen, Löslichkeit und andere „Beziehungen der verschiedenen Arten Milchzucker und ihrer Lösungen" erhalten hat.

0°, 15° und 25° vorgenommen wurden, gaben hinreichend Werte für die jedesmalige Geschwindigkeitskonstante und die Werte ließen sich aufeinander beziehen gemäß der üblichen Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2}.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der beiden entgegengesetzten Reaktionen von Hydratation und Dehydratation können für sich allein aus den Löslichkeitsmessungen hergeleitet werden, während aus Versuchen über den Betrag der Änderung in der optischen Drehung von frisch hergestellten Milchzuckerlösungen ihre Summe $k_1 + k_2$ erhalten werden kann. Wie man fand, gaben beide Methoden übereinstimmende Resultate, so daß die Erscheinung der veränderlichen Drehung bei Milchzuckerlösungen sich sicherlich und in vielen andern Fällen möglicherweise ansehen läßt als bedingt durch eine allmähliche Änderung im Hydratationsgrad [1]). Die Gleichgewichtskonstante der Hydratationsreaktion in Lösung wurde aus der optischen Drehung bestimmt als $\frac{C_A}{C_H} = K = 1{,}54$ bei 20°, während die Löslichkeitsexperimente den Wert ergeben:

$$\frac{S_\infty^H - S_0{}^H}{S_0{}^H} = \frac{C_A}{C_H} = 1{,}48.$$

Aus direkten Messungen des Gleichgewichts bei verschiedenen Temperaturen sowie aus kalorimetrischen Bestimmungen der Reaktionswärme hat Hudson entscheidend nachgewiesen, daß sich die Hydratation nur wenig mit der Temperatur ändert, wobei diese Änderung jedoch einem Anwachsen im Hydratationsgrade mit steigender Temperatur entspricht. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die Reaktion von den meisten Hydratationsreaktionen. Diese Tatsache zusammen mit dem allmählichen Fortschreiten der Reaktion bei gewöhnlichen Temperaturen und die damit Hand in Hand gehende starke Änderung in der optischen Drehung ($[\alpha]_D^{20^\circ} = 86{,}0^\circ$ für das Hydrat und 35,4° für das Anhydrid) macht es wahrscheinlich, daß die Hydratation nicht einfach durch eine Vereinigung von Wasser mit dem unhydratischen Molekül eine lose Verbindung bildet, sondern daß eine Neuordnung der Atome im Innern des Milchzuckermoleküls zu gleicher Zeit eintritt. Das β-Anhydrid ist die stabile Form oberhalb 94° (dem Über-

---

1) Bezüglich anderer Zucker siehe die neue Abhandlung von Julius Meyer, Ztschr. physik. Chem. **62**, 59, 1908. Siehe ebenso Roths schon oben erwähnte Resultate an Glukose (S. 511).

gangspunkt für Hydrat und β-Anhydrid). Durch Verwendung des festen β-Anhydrids, das durch Kristallisation aus der Lösung oberhalb 94° hergestellt war, gelang es Hudson die umgekehrte Reaktion zu verfolgen, das langsame Bilden und Ausfallen des Hydrats bei gewöhnlichen Temperaturen; die so erhaltenen Resultate stimmten hinreichend mit den entsprechenden aus der direkten Reaktion überein.

Die Dampfspannungen von Milchzuckerlösungen. — Hudson bestimmte die Dampfspannungen von gesättigten Lösungen von Milchzuckerhydrat bei Temperaturen von 50—100°. Ich werde die Dampfdruckgleichung (22) (Abschnitt 7b) auf seine bei 70° erhaltenen Resultate anwenden, um den Hydratationsgrad zu berechnen, den man annehmen muß, um die Abweichung des gemessenen Dampfdrucks von dem aus der theoretischen Gleichung bestimmten Wert erklären zu können. Für eine gesättigte Lösung von Milchzuckerhydrat, die 2,29 Mole $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 1000 g Wasser enthielt, fand Hudson $\Delta p = 10{,}8 = 0{,}4$ mm Hg. Der Wert von p für diese Temperatur beträgt 233,1, woraus durch Substitution in Gleichung (22) der Wert 3,6 = 8 Molen Wasser als durchschnittliche molekulare Hydratation erhalten wurde, die man zur Erklärung der Abweichung von der theoretischen Gleichung annehmen muß.

Die Gefrierpunkte von Milchzuckerlösungen. — Hudson hat sorgfältige Gefrierpunktsmessungen an Milchzuckerlösungen vorgenommen und nachgewiesen, daß die Angaben von Jones und Getman über diese Substanz Irrtümer enthalten. Benutzt man daher Hudsons Wert —0,911° für den Gefrierpunkt einer Milchzuckerlösung, die 0,4805 Mole $C_{12}H_{22}O_{11}$ auf 1000 g Wasser enthält, und wendet darauf Gleichung (19) an, so erhält man näherungsweise einen Wert von drei Molen Wasser als durchschnittliche molekulare Hydratation, die man zur Erklärung der Abweichungen von dem theoretischen Wert auf Grund der Hydratationshypothese annehmen muß.

Wenn diese Resultate genau sind, so zeigen sie an, daß außer dem gewöhnlichen und bestimmten Monohydrat des Milchzuckers und dem β-Anhydrid, die zusammen in diesen Lösungen vorhanden sind, darin noch mehr komplexe Hydrate von verschiedenem Charakter auftreten können, die mehr dem üblichen Typ von Hydraten entsprechen und deren Bildung sich nicht mit allmählich fortschreitender Änderung in dem Drehungsvermögen des Moleküls erwarten läßt.

Diese Methode ist beschränkt auf Substanzen, die einen Maximalbetrag von Lösung besitzen und ist daher nicht anwendbar auf die meisten Elektrolyte. Einige Resultate jedoch, die Roozeboom[1]) über die Löslichkeiten und Übergangspunkte von Hydraten von Thoriumsulfat erhielt, legen die Möglichkeit nahe, daß in diesem Falle ein Maximalbetrag von Lösung besteht. Er fand, daß sich Löslichkeitsmessungen an $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ selbst bei 55° anstellen ließen, obgleich der Übergangspunkt von $Th(SO_4)_2 \cdot 9\,H_2O$ zu $Th(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ bei 43° eintritt. In ähnlicher Weise fiel aus einer gesättigten Lösung von Tetrahydrat bei 20° das stabile Monohydrat nur sehr langsam aus, selbst in Berührung mit einem Überschuß von festem Monohydrat und zeigte so, daß die Änderung von Tetrahydrat in Monohydrat in Lösung eine langsame Reaktion ist. Die Untersuchung der kinetischen Eigenschaften dieser Reaktion würde sich als interessant erweisen.

9C. Änderungen in dem Verteilungsverhältnis eines zu lösenden Stoffs zwischen zwei „nichtmischbaren" flüssigen oder gasförmigen Phasen.

Diese Methode, Bildung von Verbindungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff in Lösung zu untersuchen, ist von A. Hantzsch[2]) entwickelt und angewandt worden. Sie basiert auf der Annahme, daß die Verteilung eines zu lösenden Stoffs zwischen zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln, oder zwischen einem Lösungsmittel und einer gasförmigen Phase wenigstens annähernd unabhängig ist von der Temperatur, der Auflösung und Anwesenheit eines zweiten gelösten Stoffs, vorausgesetzt, daß der zu lösende Stoff ein „normaler zu lösender Stoff" ist, d. h. einer der in beiden Phasen aus einfach unpolymerisierten Molekülen besteht und keine Verbindung mit einem der zu lösenden Stoffe eingegangen ist.

Um die volle Bedeutung dieser Annahme würdigen zu können, muß sie noch genauer analysiert werden. Wenn eine Substanz im Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei Phasen ist, so muß ihre Aktivität in beiden Phasen dieselbe sein. Das heißt:

$$\xi_1 = \xi_2 \, .$$

Falls die Substanz eine „vollkommene Lösung" in den beiden Lösungsmitteln bildet (oder auch sich wie ein vollkommnes Gas verhält, falls

1) Ztschr. physik. Chem. **5**, 208, 1890.

2) Siehe Hantzsch und Seebaldt (Ztschr. physik. Chem. **30**, 258, 1899), auch Hantzsch und Vogt (ebenda **38**, 705, 1901).

eine der Phasen gasförmig ist), erhalten wir für eine gegebene Temperatur nach Gleichung (3):

$$\frac{n'_1}{1 - n'_1} = k \cdot \frac{n'_2}{1 - n'_2}. \tag{28a}$$

Sobald die Lösung sehr verdünnt wird, geht diese Beziehung in die Gleichung über:

$$\frac{C_1}{C_2} = k; \tag{28b}$$

dies ist das Nernstsche Verteilungsgesetz für zwei Lösungsmittel, sowie Henrys Gesetz für die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit.

Die Annahme, daß der Quotient k von der Temperatur unabhängig ist, erfordert, daß „Normalstoffe" im allgemeinen die gleiche Lösungswärme in beiden Lösungsmitteln besitzen. In ähnlicher Weise sollte das Verteilungsgesetz für den „normalen" zu lösenden Stoff in dem „normalen" Lösungsmittel nicht durch Auflösen oder Zufügen eines zweiten „normalen" zu lösenden Stoffs beeinflußt werden.

Für eine Reihe von Substanzen mit verschiedenem chemischen Charakter (d. h. $HgCl$, HCN, C_2H_4, $(CN)_2$, $HCHO$, $(CH_3)_2CO$, $CCl_3CH(OH)_2$) fand Hantzsch, daß das Verteilungsverhältnis zwischen Wasser und einem zweiten Lösungsmittel, wie z. B. Äther, Benzol, Chloroform, Toluol usw., wenigstens nahezu konstant war innerhalb eines beträchtlichen Temperatur- und Konzentrationsbereichs. Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung dieser Konstanz. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter angegeben.

Tabelle VI. Wasser ⟵ Chloralhydrat ⟶ Äther.

t	C_W	$C_{Ät.}$	$k = \frac{C_W}{C_{Ät.}}$
0°	0,178	0,764	0,233
10°	0,178	0,764	0,233
20°	0,180	0,766	0,233
30°	0,180	0,766	0,236

Tabelle VII. Wasser ⟵ Quecksilberchlorid ⟶ Toluol $t = 25°$.

C_W	$C_{Tol.}$	$k = \frac{C_W}{C_{Tol.}}$
0,2299	0,0201	11,4
0,1149	0,0101	11,4
0,0574	0,0051	11,3
0,0286	0,0026	11,0
0,0143	0,0013	11,0

Tabelle VIII.

Wasser ⟵ Äthylencyanid ⟶ Chloroform $t = 20^0$.

Zusatz	c_W	c_C	$k = \frac{c_W}{c_C}$
1 Mol KOH	0,0790	0,0460	1,71
1 „ KCl	0,0788	0,0462	1,71
1 „ HCl	0,0791	0,0459	1,72

Im Gegensatz zu diesen „Normalsubstanzen", die konstante Verteilungskoeffizienten besitzen, existieren noch eine Zahl von Stoffen, für die das Verteilungsgesetz nicht einmal annähernd innegehalten wird. Zu dieser Klasse gehören die Amine, Ammoniak, Pyridin, Brom, Jod und Kohlendioxyd. Änderungen in den Verteilungskoeffizienten sind jedoch hier nur beobachtet, falls das eine Lösungsmittel Wasser oder eine Flüssigkeit von ähnlicher Art, wie beispielsweise Glyzerin, war. Einige Beispiele von derartigen Stoffen sind in folgenden Tabellen wiedergegeben (nach Hantzsch). Für einen Elektrolyten nimmt das Verteilungsgesetz die Form an:

$$\frac{C_1(1-\gamma)}{C_2} = k, \qquad (29)$$

wo γ den Dissoziationsgrad in der wäßrigen Lösung bedeutet.

Die Abweichungen vom Verhalten der „Normalstoffe", wie sie diese letztere Klasse von Substanzen aufweist, sind derartig, wie sie eintreten würden, wenn die Lösung in der Wasserschicht mehr oder weniger hydratisiert wäre. Mit wachsender Temperatur nehmen diese Hydrate allmählich ab, derart, daß das zweite Lösungsmittel mehr und mehr von dem zu lösenden Stoff herauszieht, da das Gleichgewicht zwischen den beiden Schichten ein Gleichgewicht zwischen den unhydratisierten Molekülen ist und mit dem Anwachsen der Temperatur der Anteil von unhydratisierten Molekülen in der Wasserschicht wächst. Dies geht aus einigen von Hantzschs Resultaten hervor[1]), die in den Tabellen IX, X, XI und XII wiedergegeben sind. In ähnlicher Weise hat Verdünnung den Erfolg, die Auflösbarkeit vollständiger zu machen, und sollte dadurch den Betrag an zu lösendem Stoff, der von dem zweiten Lösungsmittel herausgezogen ist, verringern. Dies erhellt aus der Verteilung von Jod zwischen Glyzerin und Chloroform (Tab. XII).

1) Siehe auch Vaubels (Journ. prakt. Chem. **67**, 476, 1903) Messungen über die Verteilung der aromatischen Phenole und Amine zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln.

Tabelle IX.

Wasser ⟵ Trimethylamin ⟶ Toluol.

t	C_W	C_T	$100\,\gamma$	$k = \frac{C_W(1-\gamma_1)}{C_T}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t} \cdot \%$
0°	0,0629	0,0084	3,31	7,2	4,3
10	0,0582	0,0130	3,45	4,32	2,3
20	0,0535	0,0187	3,60	2,76	1,3
30	0,0477	0,0238	3,80	1,93	0,9
40	0,0417	0,0300	4,10	1,33	0,7
50	0,0360	0,0350	4,40	0,983	0,3
60	0,0322	0,0386	4,70	0,795	0,3
70	0,0270	0,0431	5,10	0,595	0,16
80	0,0233	0,0454	5,45	0,485	0,05
90	0,0225	0,0474	5,55	0,448	—
100	—	—	—	[0,420] ext.	—

Tabelle X.

Wasser ⟵ Brom ⟶ Luft.

t	C_W	C_L	$k = \frac{C_W}{C_L}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}\,\%$
0	0,0245	0,00039	63,0	—
10	0,0219	0,00056	39,0	4,3
20	0,0178	0,00077	23,0	2,8
40	0,0102	0,00095	10,7	0,8
60	0,0058	0,00096	6,0	0,3

Tabelle XI.

Wasser ⟵ Kohlendioxyd ⟶ Luft.

t	C_W	C_L	$k = \frac{C_W}{C_L}$	$\frac{\Delta k}{\Delta t}\,\%$
0	0,00805	0,00408	1,97	—
10	0,00686	0,00496	1,38	4,0
20	0,00468	0,00427	1,11	1,9
40	0,00305	0,00416	0,74	0,8
90	0,00123	0,00327	0,38	0,3

Tabelle XII.

Glyzerin ⟵ Jod ⟶ Chloroform, $t = 30^0$.

C_W	C_C	$k = \frac{C_W}{C_C}$
0,00782	0,0216	0,362
0,00418	0,00898	0,465
0,00204	0,00412	0,495
0,00097	0,00172	0,562

In diesem Zusammenhang ist es von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß Jod, wenn es sich im Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei Lösungsmitteln befindet und in ihnen violett gefärbte Lösungen bildet, wie eine Normalsubstanz wirkt, nicht aber als solche, wenn eins der Lösungsmittel eine braune Lösung gibt.

10. Die physikalischen Eigenschaften von Lösungen in Beziehung zum Mischungsgesetz.

Laut dem Mischungsgesetz sind die physikalischen Eigenschaften einer Lösung additiv mit Rücksicht auf ihre Komponenten. Dies läßt sich mathematisch durch die Gleichung ausdrücken:

$$X = x' n' + x \cdot n, \tag{30}$$

wo X die in Frage kommende molekulare Eigenschaft ist (z. B. Molekularwärme, Molekularvolumen, Molekularrefraktion usw.), ferner x' und x die entsprechenden molekularen Eigenschaften des reinen Stoffs, der zu lösen ist, resp. des reinen Lösungsmittels und n' und n wie früher die Molverhältnisse von zu lösendem Stoff resp. Lösungsmittel bedeuten. In Fällen, wo das Mischungsgesetz nicht befolgt wird, ist es vorläufig üblich, anzunehmen, daß die molekulare Eigenschaft des Lösungsmittels ungeändert bleibt, während man alle Abweichungen von dem Mischungsgesetz Änderungen in der physikalischen Eigenschaft des zu lösenden Stoffs zuschreibt.

Dieses Vorgehen führte jedoch, wie sich herausstellte, in vielen Fällen zu widersinnigen Resultaten über die molekulare Eigenschaft des zu lösenden Stoffs in der Lösung. Um diese Resultate zu erklären, hat man angenommen, daß sich in der Lösung Verbindungen zwischen zu lösendem Stoff und Lösungsmittel bilden. Neben diesen rein qualitativen Schlüssen hinsichtlich der Existenz derartiger Verbindungen, sind zahlreiche Versuche angestellt worden, ihre Formeln aus der Lage gewisser vermuteter Lücken in den Kurven ihrer „Eigen-

schaftszusammensetzung" zu bestimmen. (Der Ausdruck „Kurve der Eigenschaftszusammensetzung" wird für eine Kurve verwandt, die die Änderung irgendeiner physikalischen Eigenschaft einer Lösung mit Änderungen ihrer Zusammensetzung in Prozenten wiedergibt.)

Obgleich die Literatur[1]) eine große Zahl von „Verbindungen" dieser Art aufweist, sollen doch nur wenige Beispiele in der vorliegenden Besprechung angeführt werden, da wahrscheinlich ausnahmslos die vermuteten Diskontinuitätspunkte durch experimentelle Fehler veranlaßt sind. Diese Behauptung paßt sogar noch genauer auf Verbindungen, deren Formeln aus der Lage vermuteter Diskontinuitätspunkte im ersten oder zweiten Differentialkoeffizienten einer Funktion hergeleitet sind, die irgendeine physikalische Eigenschaft mit der Zusammensetzung verknüpft[2]).

Obgleich das Vorhandensein von Diskontinuitätspunkten in den Kurven der Eigenschaftszusammensetzung geleugnet werden kann, so begegnet man doch bisweilen auffallenden Unregelmäßigkeiten. Einige Beispiele solcher Unregelmäßigkeiten sollen im folgenden besprochen werden. Die nachstehenden physikalischen Eigenschaften von Lösungen haben zu verschiedenen Zeiten und von seiten verschiedener Beobachter die Grundlage für Schlüsse hinsichtlich der Existenz von Hydraten in Lösung abgegeben:

Spezifische Wärme, Dichtigkeit, Viskosität.
Brechungsvermögen, Leitfähigkeit, Kompressibilität.
Oberflächenspannung, Ausdehnungskoeffizient und Lösungswärme.

11. Spezifische Wärme.

Die Molekularwärme C einer Lösung, deren Komponenten beide Normalstoffe sind, würde nach dem Mischungsgesetz (Gleichung 30) sein:

$$C = c' n' + c n. \qquad (31)$$

Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind Beispiele von Normalflüssigkeiten, die, wie von Schüller[3]) und Winkelmann[4]) nachgewiesen ist, dies Gesetz befolgen.

1) Als Literatursammlung über diesen Teil des behandelten Gegenstandes siehe Domke und Bein, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 129, 1905.

2) Pickering, Journ. Chem. Soc. **51**, 1887; **57**, 64, 331, 1890. Lupton, Phil. Mag. (5) **31**, 418, 1891. Hayes, ebenda **32**, 99, 1891. Rücker, ebenda **32**, 304, 1892; **33**, 204, 1892. Pickering, ebenda **32**, 90, 1892; **33**, 132, 1892; Chem. News **63**, 305, 1891; **64**, 1, 311, 1891; Ber. chem. Ges. **25**, 1104, 1892.

3) Pogg. Ann. Erg. **5**, 116, 192, 1871.

4) Pogg. Ann. **150**, 592, 1873.

In Wasserlösungen zeigen sich Abweichungen von diesem Gesetz in beiden Richtungen. Die spezifische Wärme von Wasser-Alkoholgemischen ist immer größer, als sie sich nach dem Mischungsgesetz berechnet, indem das Maximum für eine Lösung mit ungefähr 20 Proz. Alkoholgehalt erreicht ist.

Bei den meisten wäßrigen Lösungen ist die spezifische Lösungswärme jedoch geringer, als sie sich aus dem Mischungsgesetz berechnet. Bei diesen Lösungen sind die Werte für die Molekularwärme des zu lösenden Stoffes in der Lösung unter der Annahme berechnet, daß die Molekularwärme des Lösungsmittels dieselbe wie in reinem Zustande bleibt. Bei den meisten organischen zu lösenden Stoffen hat sich der so erhaltene Wert als konstant und unabhängig von der Konzentration ergeben. Bei beinahe allen Lösungen von Elektrolyten hat jedoch Thomsen[1]) nachgewiesen, daß die Molekularwärme des zu lösenden Stoffes in der Lösung geringer ist wie in reinem Zustande, ferner, daß sie mit der Verdünnung ständig abnimmt, schließlich durch Null geht und in sehr verdünnten Lösungen negativ wird.

Da eine negative spezifische Wärme ohne Bedeutung ist, so ist klar, daß die spezifische Wärme des Wassers statt, wie angenommen, konstant zu bleiben, sich durch die Anwesenheit des zu lösenden Stoffes erniedrigt. Zur Erklärung dieser Wirkung nahm Berthelot[2]) im Jahre 1879 die Anwesenheit von Hydraten in der Lösung an, wobei das Wasser in diesen Verbindungen eine kleinere spezifische Wärme haben sollte als das nicht gebundene Wasser.

Eine ausführliche Behandlung der spezifischen Wärmen wäßriger Lösungen unter diesem Gesichtspunkt hat neuerdings Magie[3]) gegeben.

12. Dichtigkeit und Ausdehnung.

Nach dem Mischungsgesetz läßt sich das Molekularvolumen V einer Lösung durch die Gleichung ausdrücken:

$$V = v' n' + v n. \tag{32}$$

Zahlreiche Beispiele von Substanzen, die diesem Gesetz gehorchen, sind unter organischen Verbindungen aufgefunden, in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte[4]).

Berechnet man das Molekularvolumen des zu lösenden Stoffes in

1) Thermochem. Untersuch. I, 53.

2) Siehe Anmerkung 3 dieser Abhandlung S. 499.

3) Proc. Amer. Phil. Soc. **46**, 138, 1907; Phys. Rev. **25**, 171, 1907.

4) Siehe auch über diesen Punkt eine neue Abhandlung von Lumsden, Journ. Chem. Soc. **91**, 24, 1907.

der Lösung unter der Annahme, daß das Volumen des Lösungsmittels das gleiche wie in reinem Zustande ist, so findet man in einigen wenigen Fällen (z. B. NH_4Cl, NH_4Br, $LiNO_3$), daß der so erhaltene Wert größer als das Volumen des reinen zu lösenden Stoffs ist. Der Lösungsprozeß ist daher in diesen Fällen von einer Ausdehnung begleitet, indem die Lösung ein größeres Volum einnimmt, wie beide Komponenten vor ihrer Mischung. Weitaus in der Mehrzahl der Fälle ist jedoch das Umgekehrte der Fall, indem der Lösungsprozeß von einer Zusammenziehung begleitet ist. Bei Verdünnung einer konzentrierten Lösung geht diese Kontraktion weiter, indem das Molekularvolumen des zu lösenden Stoffes in der Lösung abnimmt und in stark verdünnter Lösung einen konstanten Wert erreicht. In einer Anzahl von Fällen[1]) wird dieser Wert sogar negativ, so daß das Volumen der Lösung geringer ist, wie das ursprüngliche Volumen des zur Herstellung verwandten Wassers. Auf dies Verhalten und die enge Analogie zum entsprechenden Verhalten der spezifischen Wärmen, wie oben beschrieben, hat zuerst Julius Thomsen[2]) hingewiesen.

Ein Diagramm zur Erläuterung der Volumänderungen, die mit der Verdünnung von $NaOH$-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen, ist in Fig. 11 wiedergegeben, die der Arbeit von Carse über die thermische Ausdehnung von verdünnten Lösungen einiger Hydroxyde entnommen ist. Die Konzentrationen c sind in gr $NaOH$ pro 100 gr Lösung als Abszissen, die Expansionen E als Ordinaten eingetragen, wobei E den Unterschied zwischen dem spezifischen Volumen der Lösung und dem Volumen bedeutet, welches das vorhandene Wasser in reinem Zustande bei gleicher Temperatur und Druck einnehmen würde. Man sieht, daß das Volumen des zu lösenden Stoffes in der Lösung mit steigender Temperatur zunimmt, ja eventuell durch Null gehen und positiv werden würde.

Schon früher, im Jahre 1872, wurden Versuche gemacht, Beziehungen zwischen dem Volumen des Kristallisationswassers und der Dichte von Salzlösungen aufzufinden. Infolge der ungenügenden und ungenauen Angaben kamen diese früheren Forscher zu dem Schluß,

1) Z. B.: Sulfate von Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Ni und Zn (Mac Gregor, Trans. Roy. Soc. Canada 8, Sec. III, 19, 1890; ebenso Pasca, ebenda, Sec. III, 27, 1900). Hydroxyde von Na, Ba, Sr (Carse, Proc. Roy. Soc. Edin. **25**, 281, 1904). $LiOH$, Na_2S, Na_2CO_3, $NaHPO_4$ und Na_2AsO_4 (Traube, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 25, 1893).

2) loc. cit.

daß kristallinische Hydrate, wenn man sie in Wasser löste, vollständig in wasserfreies Salz und Wasser[1]) dissoziiert würden.

Im Jahre 1890 stellte Schneider[2]) eine sorgfältige Untersuchung über die Dichten fester kristallinischer Hydrate und ihrer wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur an. Er fand unter Annahme einer konstanten Dichte für das wasserfreie Salz, daß die Dichte des Kristallisationswassers in festen kristallinischen Hydraten ungefähr 1,2 bei einer großen Zahl Salze betrug. Demgemäß nahm er an, daß das Kristallisationswasser bei der Lösung an das Salz gebunden blieb und die Dichte 1,2 behielt, und berechnete hieraus die Dichte der Lösung

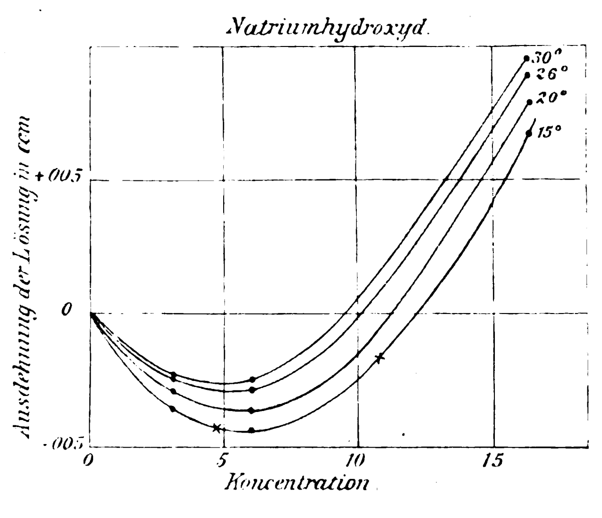


Fig. 11.

nach dem Mischungsgesetz, wobei er weit bessere Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert fand, als er erhielt, wenn diese Korrektion unterblieb. Traube[3]) dehnte im Jahre 1893 diese Überlegung auf eine größere Zahl von Verbindungen aus und kam dabei zu denselben

1) Favre und Valson, Compt. rend. **75**, 334, 1872; **79**, 968, 1037, 1874. Southworth, Amer. Journ. Scienc. **117**, 339, 1879. Nichol, Phil. Mag. **16**, 121, 1883; **18**, 179, 1884; Chem. News **54**, 191, 1886. Wanklyn A. A., Chem. News **64**, 27, 39, 51 u. 146, 1891; Phil. Mag. **32**, 473, 1899.

2) Sitzungsber. d. K. Akad. Wien **99**, Mai 1890; Monatshefte **11**, 116, 1890.

3) Ztschr. anorg. Chem. **3**, 24, 1893.

Schlußfolgerungen, nämlich, daß aus den Dichteangaben hervorginge, die Salze seien in wäßriger Lösung hydratisiert.

Der hier geführte Beweis ist offenbar von derselben Art wie der in der Methode der spezifischen Wärme. Da ein negatives Volumen für den zu lösenden Stoff in Lösung unmöglich ist, so muß wenigstens ein Teil des Lösungsmittels dichter sein als das reine Lösungsmittel. Um sich von diesem Anwachsen in der Dichte Rechenschaft zu legen, nahm man an, daß ein Teil des Lösungsmittels sich mit dem zu lösenden Stoff verbände und dadurch zusammengepreßt würde, wobei diese Annahme dem Anwachsen der Dichte des Kristallisationswassers in festen kristallinischen Hydraten ihren Ursprung verdankte.

Wir wollen uns jetzt zu einigen Beispielen wenden, wo Dichtigkeitskurven benutzt worden sind, um die Formeln von Hydraten in Lösung zu bestimmen, und wollen dazu die Lösungen von Schwefel- und Salpetersäure zu betrachten. Infolge der neuen Untersuchungen von Domke und Bein[1]), von Veley und Manley[2]), Küster und Kremann[3]), Kremann und Ehrlich[4]) sind wir im Besitze einer beträchtlichen Zahl Angaben über die physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen.

Wir wollen zuerst die Schmelzpunktdiagramme beider Systeme ins Auge fassen, um festzustellen, welche festen Hydrate bekannt sind und welche Stabilitätsstufe ein jedes einnimmt. Das Diagramm[5]) für das System $HNO_3 - H_2O$ (Fig. 12) zeigt das Vorhandensein zweier fester Hydrate, $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$. Wenn man aus der Form der Höhepunkte ihrer Löslichkeitskurven schließen soll, ist das Monohydrat weniger dissoziiert in Lösung als das Dihydrat.

Das Schmelzpunktdiagramm[6]) für das System $SO_3 - H_2O$ (Fig. 13) zeigt das Vorhandensein von drei festen Hydraten der Schwefelsäure, das heißt, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, wovon jedoch das erste nur oberhalb -15^0 existenzfähig ist.

In der Kurve, die die Beziehung zwischen der Dichte und Zusammensetzung von Salpetersäurelösungen widergibt, fanden Veley

---

1) Wiss. Abhandl. Eich. Komm. **5**, 257, 1904.

2) Proc. Roy. Soc. Lond. **69**, 96, 1901.

3) Ztschr. anorg. Chem. **41**, 33, 1904.

4) Sitzber. Wien. Akad. **116**, 733, 1907.

5) Küster und Kremann, loc. cit., S. 22.

6) Dies Diagramm, von Meyerhoffer nach allen vorhandenen Angaben hergestellt, steht auf S. 567 der letzten Auflage von Landolt-Börnstein.

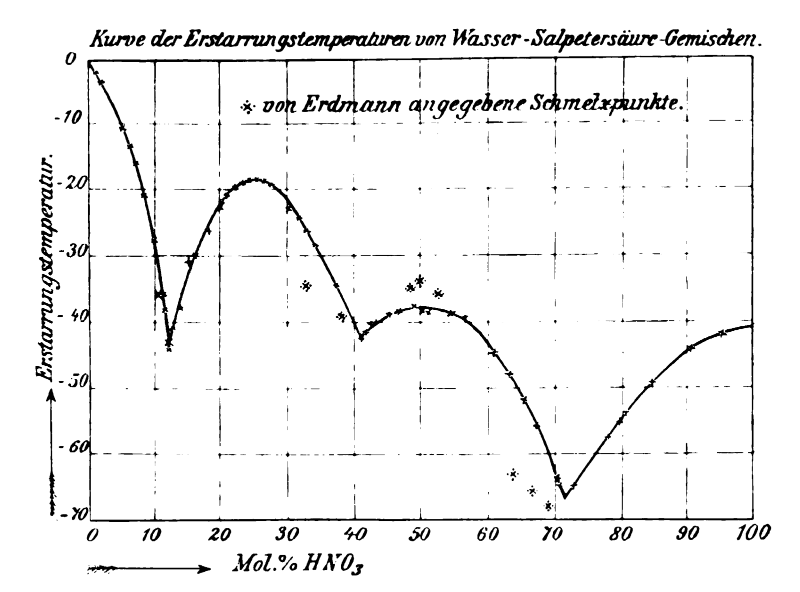


Fig. 12.

und Manley[1]), daß Diskontinuitätspunkte an Stellen auftraten, „die der Zusammensetzung von HNO_3-Hydraten mit 14; 7; 4; 3; 1,5 resp. 1 Molekül H_2O entsprachen". Diese Diskontinuitätspunkte sind jedoch, wie man annehmen muß, durch experimentelle Irrtümer veranlaßt. Domke und Bein haben in ihrer ausführlichen Untersuchung von Schwefelsäurelösungen ganz klar und erschöpfend dargetan, daß „Knicke" dieser Art in Dichtigkeitskurven nie auftreten und daß zuverlässige Resultate, die Formeln von Hydraten betreffend, sich aus Dichtigkeitskurven nicht entnehmen lassen. Küster und Kremann[2]) haben die Sache geschickt, wie folgt, formuliert: „Ein beliebtes und deshalb häufig, aber meist ohne die erforderliche Kritik angewendetes Verfahren, „Hydrate" in Lösungen verdünnter Säuren nachzuweisen, ist die Ermittelung der Volumgewichte; „Knicke", und zwar in der Regel mit großer Kunst und gelinder Gewalt in den Volumgewichtskurven aufgefundene „Knicke", zeigen dann so viel „Hydrate" an, als der Geduld des Experimentators entsprechen. Diese Methode ist auch von Veley schon vor einigen Jahren mit bestem Erfolg bei der Salpetersäure angewendet worden."

1) loc. cit. S. 119.
2) loc. cit. S. 31.

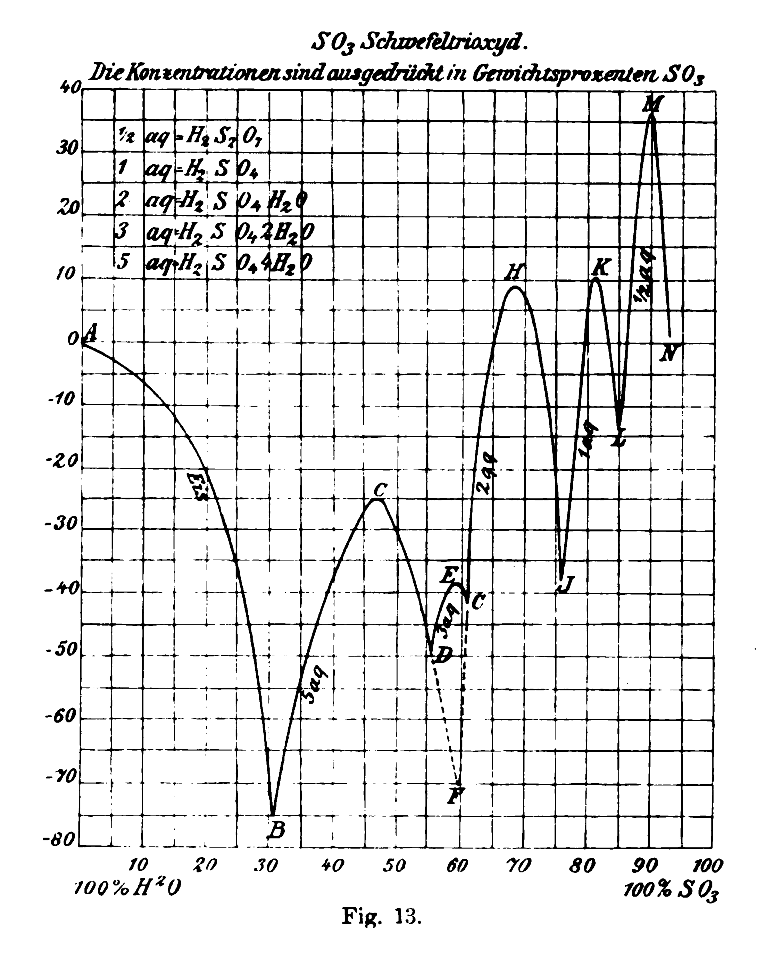


Fig. 13.

So untersuchten diese Forscher die Ausdehnungskoeffizienten von Salpetersäurelösungen und entdeckten dabei Unregelmäßigkeiten, die den Hydraten $HNO_3 \cdot H_2O$ und $HNO_3 \cdot 3H_2O$ entsprechen sollen, und die sie der Anwesenheit dieser Verbindungen in der Lösung zuschrieben. Ihre Resultate sind in Fig. 14 wiedergegeben[1]). Kontraktionen (ausgedrückt in Tausendstel) sind als Ordinaten für Temperaturänderungen von 15^0 in verschiedenen Abständen und Molen HNO_3 in Prozenten als Abszissen eingetragen.

---

1) Küster und Kremann, loc. cit. S. 33.

Eine ähnliche Kurvenreihe[1]) für das System $H_2SO_4 - H_2O$ ist in Fig. 15 wiedergegeben. Die Kurven zeigen bei niedriger Temperatur eine Unregelmäßigkeit[2]) in der Nähe der dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ entsprechenden Zusammensetzung. Keine Unregelmäßigkeiten scheinen jedoch in der Nähe von Zusammensetzungen aufzutreten, die den Di- und Tetrahydraten entsprechen, deren Löslichkeitskurven in Fig. 13 abgebildet sind. Die Unregelmäßigkeit scheint um so weniger deutlich zu werden, je mehr die Temperatur steigt, eine Tatsache, die die Autoren der allmählichen Dissoziation des Monohydrats in seine Kom-

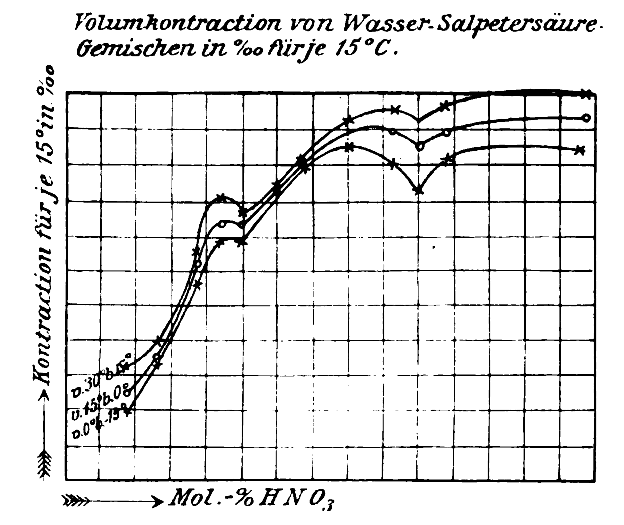


Fig. 14.

ponenten zuschreiben. Für das System Anilin-Nitrobenzol, das keine Verbindung miteinander eingeht, wiesen diese Forscher das Fehlen derartiger Unregelmäßigkeiten und eines ausgesprochenen Temperatureffekts nach.

1) Von Kremann und Ehrlich, loc. cit. S. 749.

2) Keine von diesen Unregelmäßigkeiten würde durch Punkte ausgedrückt werden, wie sie in diesen Figuren und auch in Fig. 14 angegeben sind, da plötzliche Änderungen in derartigen Kurven nicht auftreten können. Die Unregelmäßigkeiten stellen nur Maxima und Minima dar.

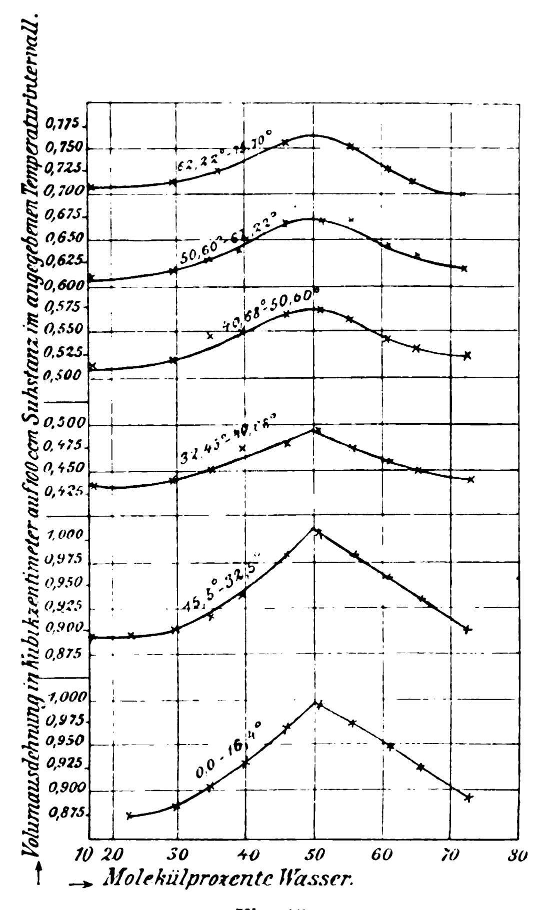


Fig. 15.

13. Viskosität.

Nach Dunstan[1]) zerfallen die Viskositätskurven von Gemischen in drei Klassen. 1. Kurven, die dem Mischungsgesetz gehorchen. 2. Kurven, die Minima zeigen. In diesen Fällen ist nach Dunstan der Lösungsprozeß begleitet von einer Zerlegung assoziierter in einzelne Moleküle. 3. Kurven, die Maxima zeigen. Dies Verhalten wird der Bildung von Komplexen durch die beiden Komponenten zugeschrieben. Zahlreiche Beispiele jeder Art finden sich in den Schriften

1) Ztschr. phys. Chem. **49**, 590, 1904; **51**, 732. 1905; **56**, 370, 1906. Trans. Chem. Soc. **85**, 817, 1904; **91**, 83, 1907.

von **Dunstan** und seinen Mitarbeitern, ferner in neuen Arbeiten von **Tsakalotos**[1], **Getman**[2], **Kremann** und **Ehrlich**[3] und **Beck** und **Ebbinghaus**[4].

Wie bei den Dichtigkeitskurven finden wir in der Literatur zahlreiche Hydrate aufgeführt, deren Formeln abgeleitet sind mit Hilfe der Lage gewisser vermuteter Diskontinuitätspunkte in den Viskositäts-

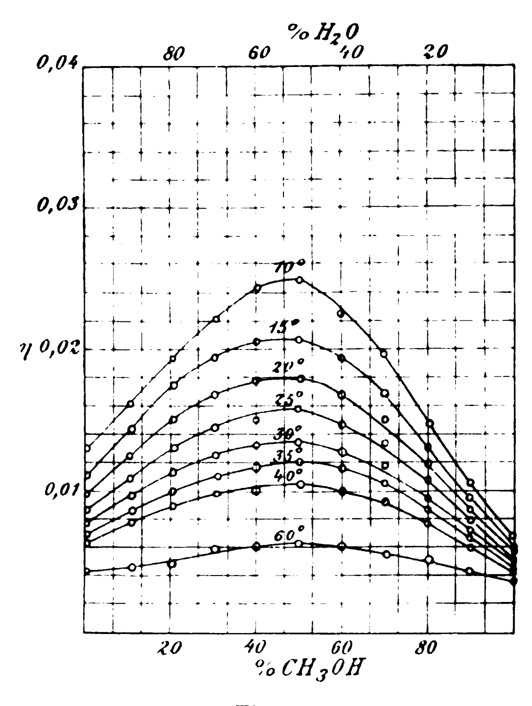


Fig. 16.

kurven, die zur dritten Art gehören. So haben wir für das System $CH_3OH—H_2O$ nach **Varenne** und **Godefroy**[5] Hydrate, die 1, 2, 3, 5, 8 resp. 20 Moleküle Wasser enthalten, dagegen nach **Dunstan**[6] nur die Di- und Trihydrate. In ähnlicher Weise sind neuerdings vier

1) Bull. Soc. Chem. (4) **8**, 224, 242, 1908.
2) Journ. chim. phys. **4**, 386, 1906.
3) loc. cit.
4) Ztschr. phys. Chem. **58**, 436, 1907.
5) Compt. rend. **138**, 990, 1904.
6) Ztschr. phys. Chem. **49**, 595, 1903.



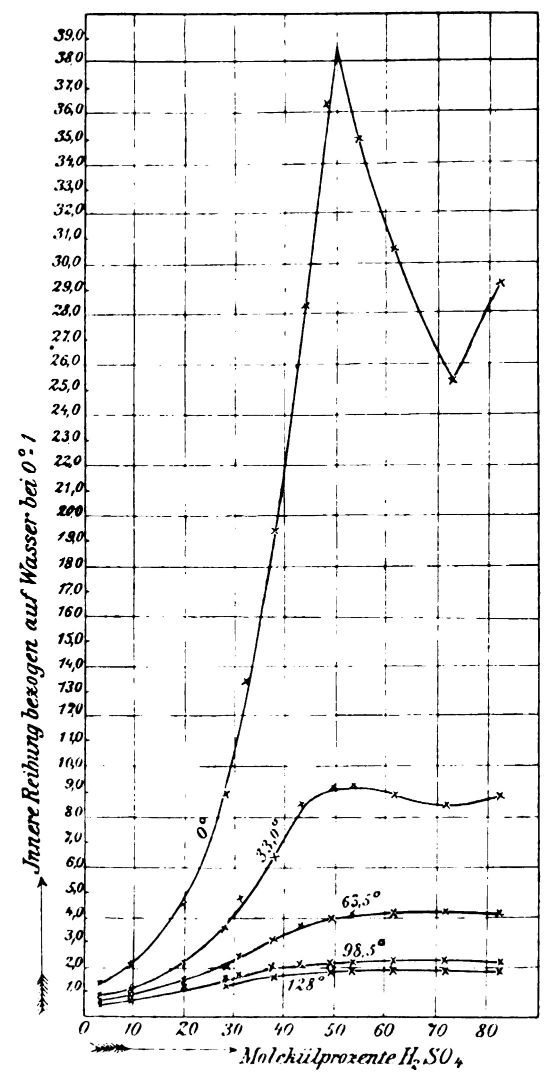


Fig. 17.

Hydrate von Aceton[1]) und sieben von Äthylalkohol[2]) behauptet worden, auf Grund derselben Beweisführung.

1) Varenne und Godefroy, loc. cit. S. 992.

2) Varenne u. Godefroy, Compt. rend. **187**, 1993, 1903. Dunstan, loc. cit. S. 593, Gaillard, Journ. chim. pharm. **6—26**, 481, 1907.

Daß diese Diskontinuitätspunkte in den Viskositätskurven von Methylalkohol-Wassergemischen rein imaginär und durch experimentelle Irrtümer veranlaßt sind, geht klar aus einer Betrachtung von Fig. 16 hervor, die Getmans[1]) Viskositätskurven für dies System bei einer Reihe von Temperaturen enthält. Das Fehlen irgendwelcher Diskontinuitätspunkte ist unmittelbar einleuchtend.

Kremann und Ehrlich stellten auch Viskositätsmessungen an Gemischen von Schwefelsäure und Wasser bei einer Reihe von Temperaturen an. Ihre Resultate sind graphisch in Fig. 17 wiedergegeben. Die Kurve für 0^0 zeigt ein Maximum an einer Stelle zwischen 40 und 50 Molprozent (aber keinen Punkt, wie er in der Figur gezeichnet ist), ferner ein Minimum in der Nähe von 70 Molprozent[2]). Mit steigender Temperatur treten diese Unregelmäßigkeiten immer weniger hervor und verschwinden schließlich ganz. Die Autoren betrachten die Lage des Maximums als weiteren Beweis für die Existenz der Verbindung $H_2SO_4 \cdot H_2O$ in der Lösung.

Andere physikalische Eigenschaften[3]).

Das Mischungsgesetz, das man auf Eigenschaften wie Kompressibilität, Oberflächenspannung, Brechungsvermögen, magnetische Drehung der Polarisationsebene usw. angewandt hat, ist dennoch selten benutzt worden, das Problem der Komplexbildung in Lösung in Angriff zu nehmen. Die erforderlichen Grundannahmen sind ganz denen gleich, die in den vorhergehenden Abschnitten besprochen worden sind und es ist deswegen unnötig, sie besonders zu behandeln.

14. Lösungswärme.

Das Mischungsgesetz erfordert, daß das Mischen zweier normaler Flüssigkeiten ohne Absorption oder Erzeugung von Wärme vor sich geht. In Fällen, wo der Lösungsprozeß in der Hauptsache aus einer Vereinigung von Lösungsmittel und zu lösendem Stoff zur Bildung eines oder mehrerer Hydrate in Lösung besteht, ließ sich Parallelismus zwischen Lösungswärme und Hydratationsgrad in gewissen Fällen erwarten. Ein derartiger Parallelismus stellte sich heraus bei der Ver-

1) Getman, loc. cit. S. 391.

2) cf. Dunstan und Wilson, Trans. Chem. Soc. **91**, 85, 1907.

3) Hinweise: Veley und Manley, loc. cit. S. 118. Röntgen und Schneider, Wied. Ann. **29**, 196, 208, 1886. Whatmough, Ztschr. phys. Chem. **39**, 129, 1901. Knietsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **34**, 4110,

gleichung der Lösungswärme von Salzen mit gemeinsamem Anion mit andern Eigenschaften, die von Hydratation abhängig sind, wie Gefrierpunkts- und Dampfdruckerniedrigung.[1])

Dieser Parallelismus ist aus der beifolgenden Tabelle[2]) (Tab. XIII) ersichtlich, die die Lösungswärmen einer Anzahl Salze (in Joules) enthält.

Die Lösungswärme eines festen Salzes ist zweifellos eine zusammengesetzte Größe, da sie sowohl die Disgregationswärme, Ionisationswärme usw. als auch die Hydratationswärme umfaßt, so daß sich im günstigsten Falle nur Parallelismus erwarten ließe. Die Verdünnungswärme einer konzentrierten Lösung würde wahrscheinlich eine bessere Grundlage für einen Vergleich abgeben, wenn nur hinreichend Angaben zur Verfügung ständen.

Der in Tab. XIII zum Ausdruck kommende Parallelismus zwischen der Lösungswärme der verschiedenen Salze und ihren Wirkungen auf

Tabelle XIII.

Alkaligruppe.

	NO_3	SCN	CN	Cl	Br	J
K	−36	−25	−12,6	−13	−21	−21
NH_4	−26			−17	−18	−15
Na	−21			− 5	− 1	+ 5
Li	+ 1			+35		

Gruppe der Erdalkalien.

	Cl_2	Br_2
Ba	+ 9	+ 21
Sr	+ 46	+ 67
Ca	+ 73	+102
Mg	+150	

1901. Linebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 5, 1900. Ramsay und Ashton, Journ. Chem. Soc. **65**, 167, 1899. Grunmach, Abhandl. Eich. Komm. **3**, 174, 1902. Volkmann, Wied. Ann. **11**, 194, 1880; **17**, 368, 1882. Quincke, Pogg. Ann. **160**, 347, 1877. Kremann und Ehrlich, Sitzber. Wien. Akad. **116**, 740, 1907.

1) Wie Tammann nachgewiesen hat, Mem. Acad. Scienc. St. Petersbourg (7) **35**, 1887.

2) Aus der Abhandlung von Biltz, loc. cit. S. 211.

die Gefrierpunktserniedrigung ist nichtsdestoweniger sehr genau. Bei den Alkalisalzen beispielsweise wächst die durch Hydratation bedingte Wärme augenscheinlich mit abnehmendem Atomgewicht und wird schließlich bei den Lithiumsalzen hinreichend groß, um die negative Disgregationswärme des festen Salzes mehr als zu kompensieren.

Eine ausführliche Besprechung der thermochemischen Eigenschaften wäßriger Lösungen von Elektrolyten findet sich in einer Abhandlung von Bousfield und Lowry[1]).

15. Letzte Schlußfolgerungen hinsichtlich der Methoden, die von physikalischen Eigenschaften abhängen.

Neben dem allgemeinen Streben vieler Forscher, die besonderen physikalischen Eigenschaften konzentrierter wäßriger Lösungen der Gegenwart von Hydraten zuzuschreiben, hat Tammann[2]) auf gewisse wichtige Beziehungen hingewiesen, die aber nicht die Beachtung gefunden zu haben scheinen, die sie verdienen. Tammann hat gezeigt, daß eine Salzlösung hinsichtlich vieler ihrer physikalischen Eigenschaften dem reinen Lösungsmittel unter stärkerem äußeren Druck gleicht. So lassen sich beispielsweise die Erscheinungen, die wir bezüglich der Wirkungen von Salzen auf spezifische Wärme, Viskosität, Ausdehnungskoeffizient usw. des Lösungsmittels besprochen haben, alle einfach hervorbringen, wenn man das reine Lösungsmittel einem gesteigerten äußeren Druck unterwirft.

Die Wahrscheinlichkeit ist ziemlich groß, daß Wasser eine besonders bei niedrigen Temperaturen weitgehend assoziierte Flüssigkeit ist und daß der Zerfall der komplexen Wassermoleküle in einfachere, z. B. bei einer Temperaturerhöhung, von einer Volumkontraktion begleitet ist[3]). Wenn dies der Fall ist, so würde eine Vermehrung des äußeren Drucks eine Dissoziation komplexer Moleküle in einfachere veranlassen. Der Einfluß des Druckes in der Abnahme der spezifischen Wärme, des spezifischen Volumens, der Viskosität usw. tritt bei tieferen Temperaturen stärker hervor, wie dies auch für die Wirkung von Salzen auf diese Eigenschaften der Fall ist.

1) „Die thermochemischen Eigenschaften von Elektrolyten in Beziehung zur Hydrattheorie der Ionisation." Trans. Far. Soc. **3**, 123, 1907.

2) „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen". Hamburg und Leipzig 1907.

3) Sutherland hat diesen Gegenstand ausführlich in einer Reihe von Abhandlungen im Philosophical Magazine [6] **14**, 1, 1907 behandelt.

Diese Tatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß ein großer Teil der abnormen Wirkungen von Salzen auf die physikalischen Eigenschaften von Wasser gleichfalls Änderungen in der Komplexität des Lösungsmittels zuzuschreiben ist [1]).

Es mag in der Tat richtig sein, daß durch den Mechanismus der Hydratation diese Änderungen zustande kommen, doch muß ein solcher Schluß, allein auf die Untersuchung physikalischer Eigenschaften gegründet, als höchst fragwürdig betrachtet werden.

Wir sind daher, trotz der umfangreichen Literatur über diesen Abschnitt des Gegenstands, zu dem Schluß gezwungen, daß Methoden zur Untersuchung von Hydratation, die auf den Abweichungen irgendeiner physikalischen Eigenschaft einer Lösung vom Mischungsgesetz beruhen, nicht fähig sind, eine **wirklich richtige** Kenntnis hinsichtlich der Komplexität oder selbst der Existenz von Hydraten in wäßriger Lösung zu gewähren.

Überblick über die Methoden in Teil I.

1. Die Gefrierpunkts-, Siedepunkts-, Dampfdruck- und Aussalzmethoden sind, wie dargetan ist, nur verschiedene Methoden zur Messung von Änderungen in der aktiven Masse des Lösungsmittels. Diese Methoden wurden einzeln besprochen, sowohl vom theoretischen wie experimentellen Standpunkt. Es hat sich ergeben, daß die Dampfdruckmethode aus theoretischen Gründen den drei andern vorzuziehen ist.

2. Es wurde eine theoretische Gleichung für die Gefrierpunktserniedrigung in konzentrierten Lösungen hergeleitet und auf die verwendbaren Angaben über wäßrige Lösungen von Nichtelektrolyten bezogen. Der Mangel an genauen Gefrierpunkts- und Dampfdruckangaben für mäßig konzentrierte Lösungen wurde dargetan und betont, daß es wünschenswert ist, derartige Angaben zu häufen. In der Tat muß die Anhäufung dieser Angaben abgewartet werden, bevor eine definitive Entscheidung getroffen werden kann hinsichtlich der Verwendbarkeit dieser Methoden zur Berechnung der Zusammensetzung von Komplexen in Lösung, deren Vorhandensein sie deutlich anzeigen.

3. Die Methoden, die sich von der Löslichkeitserniedrigung, dem sogenannten „Aussalzeffekt", herleiten, geben augenscheinlich keine zuverlässigen Resultate.

---

1) Diese Hypothese ist in verschiedener Form von zahlreichen Autoren über wäßrige Lösungen in den letzten Jahren gefördert worden.

4. Das Vorhandensein von Hydraten in Lösung ist endgültig durch die Tatsache bewiesen, daß sich feste Hydrate aus den Lösungen gewinnen lassen; eine schwache Vorstellung, bis zu welchem Grade ein gegebenes Hydrat in seiner gesättigten Lösung vorhanden ist, kann man aus einer Untersuchung ihrer Löslichkeitskurven erhalten. Hierzu sind zahlreiche Beispiele gegeben.

5. Eine Betrachtung der Methoden, die sich von den Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften der Lösungen vom Mischungsgesetz herleiten, führt zu dem Schluß, daß keine von diesen Methoden einen gültigen Beweis für eine Hydratation liefert.

Die Frage der Hydratation in ihrer Beziehung zur Ionentheorie soll in Teil II dieses Berichtes besprochen werden.

Boston, Mass., 1. Juli 1908. Research Laboratory of Physical Chemistry Massachussetts Institute of Technology.

(Aus dem Englischen übersetzt von W. Steubing.)

(Eingegangen 7. Juli 1908.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen.

A. Righi, Sur quelques phénomènes dus aux rencontres entre électrons, ions, atomes et molécules. Journ. de phys. **7**, 589—617, 1908.

G. Sagnac, Remarques sur une communication récente de M. A. Righi, Journ. de phys. **7**, 617—618, 1908.

E. W. B. Gill and **F. B. Pidduck,** The genesis of ions by collisions of positive and negative ions in a gas. Phil. Mag. **16**, 280—290, 1908.

M. Moulin, Die Ionisation der Gase durch α-Strahlen und die Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung. Le Radium 5, 136—141, 1908.

Th. Lyman, The relation of light of very short wave-length to some vacuum tube phenomena. Astrophys. Journ. **28**, 52—58, 1908.

W. W. Strong, Ionization in closed vessels. Phys. Rev. **27**, 39—60, 1908

H. Loewy, Beiträge zur Ionentheorie des Phosphors. Diss. Göttingen 1908, 37 S.

J. Stark u. **W. Steubing,** Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. Phys. Zeitschr. **9**, 481—495, 1908.

E. Ladenburg † u. **K. Markau,** Über die Anfangsgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 562—587, 1908.

F. Jentzsch, Über die Elektronenemission glühender Metalloxyde. Ann. d. Phys. **27**, 129—156, 1908.

F. Jentzsch, Über die Elektronenemission glühender Metalloxyde. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 398—400, 1908. Diss. Berlin 1908, 45 S.

A. Wehnelt u. **F. Jentzsch,** Über die bei der Elektronenemission glühender Körper auftretenden Temperaturänderungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 605—614, 1908.

W. Westphal, Potentialmessungen an glühenden Oxydkathoden. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 401—405, 1908.

O. W. Richardson, The kinetic energy of the ions emitted by hot bodies. Nat. **78**, 245, 1908.

O. W. Richardson, The kinetic energy of the negative electrons emitted by hot bodies. Phil. Mag. **16**, 353—376, 1908.

2. Unselbständige Strömung in Gasen (Flammenleitung).

A. Blanc, Recherches sur les gaz ionisés. C. R. **147**, 39—42, 1908.

F. Maccarrone, Sulla ionizzazione nelle fiamme. Esperienze da lezione. N. Cim. **15**, 423—425, 1908.

3. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

R. F. Earhart, Discharge from an electrified point and the nature of the discharge occurring through very small distances. Phil. Mag. **16**, 48 bis 59, 1908.

J. Zeleny, The influence of humidity upon the electrical discharge from points in air. Phys. Rev. **26**, 518—519, 1908.

R. Holm, Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule, insbesondere über das Schichtenpotential in H_2, N_2, *He*. Abh. Ges. d. Wiss. Göttingen **6**, 50 S., 1908.

R. Holm, Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule. Phys. Zeitschr. **9**, 558—562, 1908.

A. Righi, Sur quelques phénomènes dus aux rencontres entre électrons, ions, atomes et molécules. Journ. de phys. **7**, 589—617, 1908.

G. Sagnac, Remarques sur une communication récente de M. A. Righi Journ. de phys. **7**, 617—618, 1908.

J. Becquerel, Sur la nature des charges d'électricité positive et sur l'existence des électrons positifs. C. R. **146**, 1308—1311, 1908.

J. Becquerel, Sur les électrons positifs. C. R. **147**, 121—124, 1908.

A. Bestelmeyer, Positive Elektronen? Phys. Zeitschr. **9**, 541—542, 1908.

F. J. Jervis-Smith, Further note on a luminous glow generated by electrostatic induction in an exhausted vessel made of silica. Proc. Roy. Soc. **81**, 457—458, 1908.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur deux régimes différents de l'arc au fer. C. R. **146**, 1143—1145, 1908.

Ch. E. Guye et **A. Bron,** Différence de potentiel et stabilité de l'arc alternatif entre métaux. Arch. sc. phys. et nat. **25**, 453—473, 549 bis 576, 1908.

Ch. E. Guye et **A. Bron,** La stabilité de l'arc alternatif, fonction du poids atomique des métaux-électrodes. C. R. **147**, 49—51, 1908.

G. Athanasiadis, Arc électrique entre une électrode solide et un liquide. C. R. **147**, 304—307, 1908.

W. B. Huff, Observations on the structure of the arc. Astrophys. Journ. **28**, 59—65, 1908.

F. E. Nipher, The effect of an angle in a conductor on spark discharge. Science **28**, 93—94, 1908.

J. E. Almy, Minimum-Funkenpotentiale. Phys. Zeitschr. **9**, 498—502, 1908.

J. E. Almy, Minimum spark potentials. Phil. Mag. **16**, 455—462, 1908.

T. Royds, The constitution of the electric spark. Phil. Trans. **208**, 333 bis 347, 1908.

S. R. Milner, On the nature of the streamers in the electric spark. Proc. Roy. Soc. **81**, 299—300, 1908.

M. Esch, Über den Vorprozeß und die Verzögerung bei der Funkenentladung. Diss. Münster 1907, 57 S.

A. Heydweiller, Über den Induktionsfunken und seine Wirkungsweise. Ann. d. Phys. **26**, 1019—1028, 1908.

J. Schincaglia, Alcune esperienze colle radiazioni invisibili della scarica esplosiva nell'aria. N. Cim. **15**, 481—491, 1908.

4. Elektrische Strahlen.

E. Ladenburg † u. **K. Markau**, Über die Anfangsgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 562—587, 1908.

P. Villard, Les rayons cathodiques et l'aurore boréale. Journ. de phys. **7**, 429—453, 1908.

J. J. Thomson, On the velocity of secondary cathode rays from gases. Proc. Cambr. Soc. **14**, 541—545, 1908.

J. Laub, Über die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **26**, 712—726, 1908.

J. A. Mc Clelland, Secondary β-rays. Proc. Roy. Soc. **80**, 501—515, 1908.

O. Reichenheim, Rayons anodiques. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 5—15, 1908.

O. Reichenheim, Rayons anodiques. Journ. de phys. **7**, 692—699, 1908.

J. Stark, Über die Spektren des Sauerstoffs (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen). Ann. d. Phys. **26**, 806—832, 1908.

H. Rau, Beobachtungen an Kanalstrahlen. Diss. Würzburg 1907, 21 S.

J. Trowbridge, Positive rays. Proc. Amer. Acad. **43**, 511—517, 1908.

J. Kunz, On cathode and canal rays from hollow cathodes. Phil. Mag. **16**, 161—183, 1908.

V. Kohlschütter, Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (Vierte Mitteilung. Entgegnung an die Herren Fischer und Hähnel.) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 417—421, 1908.

F. Fischer u. **O. Hähnel**, Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 433—437, 1908.

V. Kohlschütter, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Fischer und Hähnel über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 437—439, 1908.

Ch. Lattès, Beitrag zum Studium der Strahlung des Poloniums. Le Radium **5**, 97—102, 1908.

M. Moulin, Die Ionisation der Gase durch α-Strahlen und die Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung. Le Radium **5**, 136—141, 1908.

E. Rutherford and **Hans Geiger**, An electrical method of counting the number of α-particles from radioactive substances. Proc. Roy. Soc. **81**, 141—161, 1908.

E. Rutherford and **Hans Geiger**, The charge and nature of the α-particle. Proc. Roy. Soc. **81**, 162—173, 1908.

H. Geiger, On the scattering of the α-particles by matter. Proc. Roy. Soc. **81**, 174—177, 1908.

S. Taylor, On the retardation of „alpha rays" by metal foils and its

variation with the speed of the „alpha particles". Sill. Journ. **26**, 169 bis 179, 1908.

5. Die Ionen in Metallen.

P. Gruner, Über eine Erweiterung der Lorentzschen Elektronentheorie der Metalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 509—536, 1908.

J. Kinsky, Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 406—410, 1908.

N. Kurnakow u. **S. Zemczuzny,** Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metallegierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 374—377, 1908.

E. Rudolfi, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. (Erwiderung an Herrn W. Guertler.) Phys. Zeitschr. **9**, 607—609, 1908.

E. L. Lederer, Über den elektrischen Widerstand der Legierungen. Wien. Ber. **117**, 311—318, 1908.

K. Bädeker u. **E. Pauli,** Das elektrische Leitvermögen von festem Kupferjodür. Phys. Zeitschr. **9**, 431, 1908.

K. Bädeker, Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens. Phys. Zeitschr. **9**, 431—433, 1908.

A. Wigand, Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Schwefels. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 495—508, 1908.

Ch. H. Lees, The effects of temperature and pressure on the thermal conductivities of solids. II. The effects of low temperatures on the thermal and electrical conductivities of certain approximately pure metals and alloys. Phil. Trans. **208**, 381—443, 1908.

Chr. Ries, Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften des Selens. Phys. Zeitschr. **9**, 569—582, 1908.

F. W. Wick, Some electrical properties of silicon. II. The electrical resistance of silicon at various temperatures. Phys. Rev. **27**, 11—17, 1908.

F. G. Wick, Some electrical properties of silicon. III. The Hall effect in silicon at ordinary and low temperatures. Phys. Rev. **27**, 46—86, 1908.

E. Lecher, Konstanz der Thermoelemente bei langem Gebrauch. Wien. Ber. **117**, 373—376, 1908.

P. Cermak, Thermoelektrische Kraft und Peltier-Effekt beim Übergang vom festen zum flüssigen Aggegratzustand. Ann. d. Phys. **26**, 521—531, 1908.

6. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

F. Kohlrausch, Über das von F. u. W. Kohlrausch bestimmte elektrochemische Äquivalent des Silbers, insbesondere mit Rücksicht auf die sogenannte Anodenflüssigkeit. Ann. d. Phys. **26**, 580—586, 1908.

F. Kohlrausch u. **R. H. Weber,** Elektrochemisches Äquivalent und Temperatur. Ann. d. Phys. **26**, 409—438, 1908.

L. Pissarjewsky u. **E. Karp,** Die Beziehung zwischen der Diffusionskonstante, der inneren Reibung und dem elektrischen Leitvermögen. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 257—268, 1908.

G. Mie, Sättigungsstrom und Stromkurve einer schlecht leitenden Flüssigkeit. Ann. d. Phys. **26**, 597—614, 1908.

C. Doelter, Über Dissoziation im festen Zustande. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 552—554, 1908.

A. A. Noyes, La conductibilité et l'ionisation des sels des bases et des acides en solution aqueuse aux températures élevées. Journ. chim. phys. **6**, 505—523, 1908.

W. C. D. Wetham and **H. H. Paine,** The electrolytic properties of dilute solutions of sulphuric acid. Proc. Roy. Soc. **81**, 58—80, 1908.

A. Doroschewski u. **M. Roshdestweski,** Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Spiritus und Wasser. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 887—908, 1908.

W. Jufereff, Leitvermögen von Eisenchlorid und Eisenchlorürlösungen und Struktur des Chlorids. Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 82—86, 1908.

H. Wegelius, Über den Einfluß der Konzentration auf die Optimumtemperatur der elektrischen Leitfähigkeit der schwachen Elektrolyte mit negativer Dissoziationswärme. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 514—518, 1908.

C. Schall, Über organische und geschmolzene Salze. (Eine Leitfähigkeitsstudie.) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 397—405, 1908.

K. Arndt u. **A. Geßler,** Leitfähigkeitsmessungen an geschmolzenen Salzen. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 662—665, 1908.

K. Arndt u. **A. Geßler,** Dichte und Äquivalentleitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 665—667, 1908.

7. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Halla, Zur thermodynamischen Berechnung elektromotorischer Kräfte. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 411—414, 1908.

P. Henderson, Zur Thermodynamik der Flüssigkeitsketten. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 325—345, 1908.

J. Guyot, Étude théorétique et expérimentale sur la théorie de Nernst et les différences de potentiel au contact de deux électrolytes. Journ. chim. phys. **6**, 424—491, 1908.

O. M. Corbino, Über die vom Voltaeffekt herrührenden Ströme und über die kontaktelektromotorische Kraft. Phys. Zeitschr. **9**, 461—463, 1908; N. Cim. **15**, 395—400, 1908.

E. Guillaume, Les phénomènes de Bose et les lois de l'électrisation de contact. C. R. **147**, 53—55, 1908.

J. Perrin, Les phénomènes de Bose-Guillaume et l'électrisation de contact. C. R. **147**, 55—56, 1908.

E. Guillaume, Les phénomènes de Bose et lois de l'électrisation de contact. Arch. sc. phys. et nature **26**, 29—56, 113—135, 1908.

U. Grassi, Ricerche sugli elettrodi a gas. I. Biossido di azoto. N. Cim. **15**, 467—480, 1908.

G. A. Hulett, A standard battery. Phys. Rev. **27**, 33—38, 1908.

Gouy, Mesures électrocapillaires par la méthode des larges gouttes. C. R. **146**, 1374—1376, 1908; **147**, 92, 1908.

F. Haber, Über feste Elektrolyte, ihre Zersetzung durch den Strom und ihr elektromotorisches Verhalten in galvanischen Ketten. Ann. d. Phys. **26**, 927—973, 1908.

A. Iljew, Über die elektromotorischen Kräfte von Thermoströmen in pulverförmigen Leitern zweiter Ordnung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, phys. T., 220—227, 1908.

R. Jouaust, Influence de la température sur la force électromotrice des éléments au cadmium. C. R. **147**, 42—43, 1908.

N. A. Hesehus, La différence de potentiel entre électrode et électrolyte. Journ. de phys. **7**, 530—531, 1908.

N. Hesehus, Die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, phys. T., 209—211, 1908.

J. Billitzer, Studien über die elektrische Doppelschicht. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 624—630, 1908.

G. N. Lewis, Die Bestimmung der Ionenhydratation durch Messung von elektromotorischen Kräften. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 509—510, 1908.

W. K. Lewis, Eine Methode zur Berechnung von Ionenkonzentrationen aus Potentialmessungen an Konzentrationsketten. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 171—176, 1908.

A. P. Laurie, The electromotive force of iodine concentration cells in water and alcohol. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **28**, 382—393, 1908.

Ch. M. van Deventer u. **H. van Lummel,** Aluminium und die Spannungsreihe. Antwort an Herrn J. J. van Laar. Chem. Weekblad **5**, 359 bis 363, 1908.

J. J. van Laar, Aluminium und die Spannungsreihe. Antwort an Ch. M. van Deventer u. H. van Lummel. Chem. Weekblad **5**, 388—390, 1908.

Ch. M. van Deventer u. **H. van Lummel,** Über galvanische Selbstveredelung von Metallen. Chem. Weekblad **5**, 349—356, 1908.

E. Brunner, Nachtrag zu meiner Arbeit über die Stromspannungskurve in Jod-Jodkaliumlösungen. Versuche mit blankem Platin. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 487—506, 1908.

C. L. A. Schmidt and **C. P. Finger,** Potential of a hydrogen electrode in acid and alkaline solutions. Journ. phys. chem. **12**, 406—416, 1908.

J. Strachan, Notes on a new primary voltaic cell of the Daniell type. Chem. News **98**, 102—104, 1908.

E. Müller, Zur Erklärung der Überspannung. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 429—433, 1908.

F. Kaufler, Zur Erklärung der Überspannung. II. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 321—326, 1908.

R. Ruer, Zur Passivität des Platins. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 633—634, 1908.

O. Sackur, Passivität in saurer Lösung. (Nach Versuchen von J. Alvares.) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 607—613, 1908.

II. Optik der Elektronen.

8. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

V. Bjerknes, Versuch einer mechanischen Deutung der Maxwellschen Gleichungen. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **4**, 7 S., 1908.

G. Jaumann, Elektromagnetische Theorie. Wien. Ber. **117**, 379—543, 1908.

W. Ritz, Recherches critiques sur les théories électrodynamiques de Cl. Maxwell et de H. A. Lorentz. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 209—236, 1908.

A. Einstein u. **J. Laub**, Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper. Ann. d. Phys. **26**, 532—540, 1908.

A. Einstein u. **J. Laub**, Über die im elektromagnetischen Felde auf ruhende Körper ausgeübten ponderomotorischen Kräfte. Ann. d. Phys. **26**, 541 bis 550, 1908.

A. Einstein u. **J. Laub**, Berichtigung zur Abhandlung: „Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper." Ann. d. Phys. **27**, 232, 1908.

J. A. Vollgraff, Rotierendes Dielektrikum im magnetischen Felde. Ann. d. Phys. **27**, 229—230, 1908.

J. D. van der Waals jr., On the law of molecular attraction for electrical double points. Proc. Amsterdam **11**, 132—138, 1908.

E. B. Wilson, On the principle of relativity. Phil. Mag. **16**, 419—422, 1908.

E. Cunningham, On the principle of relativity and the electromagnetic mass of the electron. A reply to Dr. A. H. Bucherer. Phil. Mag. **16**, 423—428, 1908.

F. Slate, Electromagnetic mass. Science **28**, 180—184, 1908.

F. Hasenöhrl, Zur Berechnung der elektromagnetischen Masse des Elektrons. Wien. Ber. **117**, 691—696, 1908.

E. A. Partridge, The electron theory. Journ. Franklin Inst. **165**, 385—396, 1908.

W. H. Julius, Energietransport in der Elektronenwelt. Phys. Zeitschr. **9**, 469—480, 1908.

J. J. Thomson, Die Beziehung zwischen Materie und Äther im Lichte der neueren Forschungen auf dem Gebiete der Elektrizität. Phys. Zeitschr. **9**, 543—550, 1908.

9. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Hochheim, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Helium. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 446—448, 1908.

B. Specht, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten flüssiger Kristalle. Diss. Halle a. S. 1908, 34 S.

H. F. Haworth, The electrical qualities of porcelain with special reference to dielectric losses. Proc. Roy. Soc. **81**, 221—242, 1998.

A. Colley, Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Äthylalkohols. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, phys. T., 121—136, 1908.

A. Colley, Untersuchung der Dispersion im elektrischen Spektrum des Benzols, Toluols und Acetons. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, phys. T., 245—260, 269—293, 1908.

A. W. Stewart, The relation between dielectric constant and chemical constitution. I. Stereoisometric compounds. Journ. chem. soc. **93**, 1059—1061, 1908.

R. Gans, Zur Theorie des Ferromagnetismus. 2. Mitteilung: Die reversible longitudinale Permeabilität. Ann. d. Phys. **27,** 1—42, 1908.

P. Weiß et **P. N. Beck,** Chaleur spécifique et champ moléculaire des substances ferromagnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **25,** 529—548, 1908.

P. Pascal, Sur une relation entre les propriétés magnétiques et les propriétés chimiques de sels complexes dérivés du fer. C. R. **147,** 56—58, 1908.

P. Pascal, Remarque sur la susceptibilité magnétic des solutions. C. R. **147,** 242—244, 1908.

St. Meyer, Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen seltener Erden. Wien. Anz. 1908, S. 373—364.

O. C. Clifford, Determination of the susceptibility of copper and tin and their alloys. Phys. Rev. **26,** 424—438, 1908.

E. Wilson, V. H. Winson and **G. F. O'Dell,** On the hysteresis loss and other properties of iron alloys under very small magnetic forces. Proc. Roy. Soc. **80,** 548—552, 1908.

J. G. Gray, Experiments with Heusler's magnetic alloy. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **28,** 403—412, 1908.

J. Shukoff, Sur les oxydes magnétiques du chrome. C. R. **146,** 1396—1397, 1908.

J. Beckenkamp, Über den Paramagnetismus der Kristalle. Zeitschr. f. Krist. **45,** 259—267, 1908.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur l'orientation des cristaux par le champ magnétique. Importance, au point de vue de la symmétrie cristalline, des propriétés optiques des liqueurs mixtes. C. R. **147,** 51—53, 1908.

Ch. Maurain, Action de cycles de tension sur l'aimantation du fer. Journ. de phys. **7,** 497—506, 1908.

L. Schames, Über die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen. Ann. d. Phys. **26,** 64—82, 1908.

P. Gehne, Das Verhalten permanenter Magnete bei Änderung des äußeren magnetischen Widerstandes. Diss. Halle a. S., 60 S.

H. Tobusch, Über elastische und magnetische Nachwirkung (Hysterese). Ann. d. Phys. **26,** 439—482, 1908.

G. Berndt, Chemische Reaktionen im Magnetfelde. Phys. Zeitschr. **9,** 512 bis 519, 1908.

10. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

R. v. Hirsch, Über den Lichtdruck auf bewegte Flächen und die Mitführung des Lichts. Phys. Zeitschr. **9,** 495—498, 1908.

H. A. Lorentz, Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther. N. Cim. **16,** 5—34, 1908.

O. Lummer u. **E. Pringsheim,** Über die Jeans-Lorentzsche Strahlungsformel. Phys. Zeitschr. **9,** 449—450, 1908.

O. M. Corbino, Il fenomeno Zeeman e il secondo principio della termodinamica. N. Cim. **16,** 124—129, 1908.

J. T. Bottomley and **F. A. King,** Thermal radiation in absolute measure at very low temperatures. Phil. Trans. **208**, 349—379, 1908.

W. W. Coblentz, Selective radiation from the Nernst glower. Bull. Bur. of Stand. **4**, 533—551, 1908.

T. Retschinsky, Einfluß der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Absorptionsspektra der geschmolzenen Salze. Ann. d. Phys. **27**, 100 bis 112, 1908.

H. Erfle, Über die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsstreifen von der Temperatur. Archiv f. Optik **1**, 369—388, 1908.

H. Erfle, Zur Brechung und Absorption des Lichtes in absorbierenden Medien. Phys. Zeitschr. **9**, 563—565, 1908.

H. Erfle, Bemerkung zu der Arbeit von Herrn Fr. Schön: „Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen." Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 591—596, 1908.

H. Bremekamp, Considération sur les formules de dispersion. Arch. Néerl. **13**, 316—341, 1908.

K. Kilching u. **J. Königsberger,** Über die Abhängigkeit der selektiven Absorption von der Temperatur und das Verhalten der ersten Elektronen eines Moleküls im Innern der Substanz. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 537—541, 1908.

Th. Lyman, On the transparency of boric anhydride. Astrophys. Journ. **28**, 85, 1908.

O. Scarpa, Ist die Beersche Regel für kolloide Lösungen gültig? Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Koll. **2**, Suppl.-H. 2, S. 50—52, 1908.

A. Hantzsch u. **R. H. Clark,** Optische Untersuchung des Zustandes von Chromat- und Permanganatlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 367 bis 381, 1908.

J. A. Anderson, Absorption spectrum of neodymium in mixed solvents. Phys. Rev. **26**, 520—521, 1908.

J. E. Purvis, The absorption spectra of some compounds obtained from pyridine and collidine. Proc. Cambr. Soc. **14**, 435—440, 1908.

L. Lewin, A. Miethe u. **E. Stenger,** Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 308 bis 311, 1908.

N. Andrejew, Anwendung der optischen Eigenschaften auf die Untersuchung der Polymerisation und ihre analogen Erscheinungen in Flüssigkeiten. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, phys. T., 191—202, 1908.

F. Cornu, Über den A. v. Lasaulxschen Versuch, Dichroismus durch Druck (Piezopleochroismus) an den Silberhaloiden betreffend. Zentralbl. f. Min. 1908, S. 393—395.

H. Rubens, Über Dispersion von Steinsalz und Sylvin für lange Wellen. Ann. d. Phys. **26**, 615—621, 1908.

F. Paschen, Über die Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot. Ann. d. Phys. **26**, 1029—1030, 1908.

A. Trowbridge, Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn F. Paschen

betreffs der Dispersion des Steinsalzes und Sylvins im Ultrarot. Ann. d. Phys. **27**, 231, 1908.

J. Koch, Über die Wellenlänge der Reststrahlen von Gips. Ann. d. Phys. **26**, 974—984, 1908.

S. R. Williams, A study of dispersion in highly absorbing media by means of channeled spectra. Phys. Rev. **27**, 27—32, 1908.

A. E. H. Futton, The optical constants of gypsum at different temperatures, and the Mitscherlich experiment. Proc. Roy. Soc. **81**, 40—57, 1908.

A. Doroschewski u. **S. Dworshantschik,** Brechungsexponent der Gemische von Spiritus und Wasser. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 908—931, 1908.

L. B. Morse, Additional observations on the selective reflection of salts of oxygen acids. Phys. Rev. **26**, 524—526, 1908.

J. Königsberger u. **R. Bender,** Über die absolute und relative Größe des Phasensprunges bei senkrechter Reflexion an Metallen und Metallverbindungen. Ann. d. Phys. **26**, 763—788, 1908.

D. Chardin, Über den Zusammenhang zwischen dem Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen und ihrem chemischen Bau. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 592—598, 1908.

E. Darmois, Sur un cas de dispersion rotatoire anomale, application des mesures de dispersion rotatoire à l'étude de la composition de l'essence de térébenthine. C. R. **147**, 195—197, 1908.

J. J. Thomson, On theory of the rotation of the plane of the polarization by solutions. Proc. Cambr. Soc. **14**, 313—317, 1908.

J. Becquerel, On the dispersion of magnetic rotatory power in the neighbourhood of bands of absorption in the case of rare earths. Remarks on the subject of recent communications by Prof. R. W. Wood and Mr. G. J. Elias. Phil. Mag. **16**, 153—161, 1908.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 429—433, 1908.

St. Landau, Beobachtungen über magnetische Rotationspolarisation im Ultravioletten. Phys. Zeitschr. **9**, 417—431, 1908.

G. Meslin, Sur le signe du dichroïsme électrique et du dichroïsme magnétique. C. R. **146**, 1208—1209, 1908.

A. Cotton et **H. Mouton,** Biréfringence magnétique et électrique de la nitrobenzine. Variation avec la longueur d'onde. C. R. **147**, 193—195, 1908.

J. Chaudier, Sur les propriétés électro-optiques des liqueurs mixtes. Ann. chim. phys. **15**, 67—140, 1908.

J. Beckenkamp, Über die magneto-optischen Erscheinungen am Xenotim. Zeitschr. f. Krist. **45**, 255—258, 1908.

W. Voigt, Beobachtungen über natürliche und magnetische Drehung der Polarisationsebene in Kristallen von K. Honda. Phys. Zeitschr. **9**, 585—590, 1908.

J. A. Anderson, The rotation of a crystal of tourmaline by plane polarized light. (Preliminary note.) Nat. **78**, 413, 1908.

11. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark u. **W. Steubing,** Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. Phys. Zeitschr. **9,** 481—495, 1908.

H. Ley u. **K. v. Engelhardt,** Über die Änderung der Fluoreszenzfarbe mit dem Lösungsmittel. Chem. Ber. **41,** 2509—2516, 1908.

L. A. Levy, The fluorescence of platinocyanides. Journ. chem. soc. **93,** 1446—1463, 1908.

R. C. Gibbs, The influence of temperature on the fluorescence of uranium glass. Science **28,** 255, 1908.

J. de Kowalski, Studie über die Lumineszenz. Le Radium **4,** 229—235, 1908.

L. Brüninghaus, Phosphoreszenz bei Kalkphosphoren mit Manganzusatz. Le Radium **4,** 416—429, 1907.

C. W. Waggener, A study of short-time phosphorescence. Science **28,** 255, 1908.

C. A. Peirce, Studies in thermo-luminescence. II. Variations in the decay of phosphorence in Balmain's paint produced by heating. Phys. Rev. **26,** 454—469, 1908.

L. Matout, Die Thermolumineszenz und die Färbung der Fluorite. Le Radium **4,** 413—415, 1907.

D. Gernez, Sur la triboluminescence des composés racémiques. C. R. **147,** 11—15, 1908.

M. Trautz, Chemilumineszenz. Chem.-Ztg. **32,** 601—602, 1908.

M. Trautz, Chemilumineszenz. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 453—456, 1908.

E. Scharff, Über das Leuchten des Phosphors und einiger seiner Verbindungen. Diss. Marburg 1907.

12. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

W. Ritz, Über ein neues Gesetz der Serienspektren. Phys. Zeitschr. **9,** 521—529, 1908.

J. Stark, Über die Spektren des Sauerstoffs. (Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen.) Ann. d. Phys. **26,** 806—832, 1908.

J. Stark u. **W. Steubing,** Über die spektrale Intensitätsverteilung der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **26,** 918—926, 1908.

A. S. King, The production of spectra by an electrical resistance furnace in hydrogen atmosphere. Astrophys. Journ. **27,** 353—362, 1908.

H. Kayser, Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 78—81, 1908.

F. Horton, The spectrum of discharge from a glowing lime cathode in mercury vapour. Proc. Cambr. Soc. **14,** 501—507, 1908.

H. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur l'existence des raies d'étincelle (enhanced lines) dans des flammes de diverses températures et sur les modifications qu'elles y éprouvent. C. R. **146,** 1389—1392, 1908.

A. Pflüger, Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe. Ann. d. Phys. **26,** 789—805, 1908.

K. Ångström, Einige fundamentale Sätze betreffs der Absorption und der Absorptionsspektren der Gase. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **4,** 13 S., 1908.

R. Ladenburg, Über die Absorption des Lichtes in leuchtendem Wasserstoff. Verh. d. D. Phys. Ges. **10,** 550—561, 1908.

P. G. Nutting, The luminous properties of electrically conducting helium gas. Bull. Bur. of Stand. **4,** 511—524, 1908.

P. G. Nutting, The relative intensities of spectrum lines. Astrophys. Journ. **28,** 66—70, 1908.

W. J. Humphreys, Bericht über die Verschiebung von Spektrallinien durch Druck. Jahrb. d. Rad. u. El. **5,** 324—374, 1908.

A. Dufour, Über die Änderungen der Wellenlängen der Absorptions-Spektrallinien der Dämpfe von Untersalpetersäure und Brom unter dem Einfluß einer Druckänderung. Le Radium **5,** 86—93, 1908.

R. W. Wood, Die Resonanzspektren des Natriumdampfes. Phys. Zeitschr. **9,** 450—461, 1908.

R. W. Wood, Polarized fluorescence of metallic vapors and the solar corona. Astrophys. Journ. **28,** 75—78, 1908.

R. W. Wood and **T. S. Carter,** The fluorescence and magnetic rotation spectra of potassium vapour. Phys. Rev. **27,** 107—116, 1908.

R. W. Wood, Über die Emission polarisirten Lichtes seitens fluoreszierender Gase. Phys. Zeitschr. **9,** 590—593, 1908.

R. W. Wood, On the emission of polarized light by fluorescent gases. Phil. Mag. **16,** 184—189, 1908.

H. Zickendraht, Untersuchungen am fluoreszierenden Natriumdampfe. Phys. Zeitschr. **9,** 593—603, 1908.

F. Schön, Erwiderung auf Herrn Erfles Abhandlung: „Zur anomalen Dispersion der Metalldämpfe.“ Verh. d. D. Phys. Ges. **10,** 434—445, 1908.

A. de Gramont, Sur les raies ultimes des métalloïdes: tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore. C. R. **146,** 1260—1263, 1908.

F. A. Saunders, Note on series in alkali metals spectra. Astrophys. Journ. **28,** 71—74, 1908.

A. Bergmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 113—130, 145—169, 1908.

A. de Gramont et **C. de Watteville,** Sur le spectre ultraviolet du silicium. C. R. **147,** 239—242, 1908.

A. de Gramont, Sur les indications quantitatives qui peuvent être fournies par les spectres de dissociation: argent. C. R. **147,** 307—309, 1908.

G. A. Hemsalech, Sur les spectres de flamme du calcium. C. R. **147,** 188—190, 1908.

C. F. O. Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 258—269, 1908.

E. E. Brooks, A probable new fluting in the spectrum of magnesium oxide. Nat. **78,** 198, 1908.

V. Hoeller, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Bariumspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 217—235, 1908.

E. Rutherford and **T. Royds**, Spectrum of the radium emanation. Nat. **78**, 220—221, 1908.

W. Ramsay and **A. T. Cameron**, The spectrum of radium emanation. Nat. **78**, 245, 1908.

H. E. Watson, The spectrum of the lighter constituents of the air. Proc. Roy. Soc. **81**, 181—194, 1908.

K. Herrmann, Nachtrag zu der Arbeit über die Brechung und Dispersion des Heliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 476—482, 1908.

K. Herrmann, Die Brechung und Dispersion des Heliums. Diss. Halle a. S. 1908, 30 S.

W. N. Hartley, Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Benzols und seiner Homologen, sowie von Benzollösungen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 299—303, 1908.

O. v. Baeyer u. **E. Gehrcke**, Über den Zeeman-Effekt in schwachen Magnetfeldern. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 423—428, 1908.

B. E. Moore, Upon the magnetic separation of the lines of barium, yttrium, zirconium and osmium. Astrophys. Journ. **28**, 1—38, 1908.

P. Zeeman, Recherches sur la décomposition magnétique des raies spectrales. Arch. Néerl. **13**, 260—290, 1908.

J. E. Purvis, The influence of a strong magnetic-field on the spark spectra of lead, tin, antimony, bismuth and gold. Proc. Cambr. Soc. **14**, 217 bis 227, 1908.

W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 1—24, 41—60, 1908.

W. Hartmann, Das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Kupfer, Eisen, Gold und Chrom. Diss. Halle 1908, 60 S.

13. Röntgenstrahlen.

Ch. A. Barkla, Der Stand der Forschung über die sekundäre Röntgenstrahlung. Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 246—324, 1908.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler**, Absorption of x-rays. Nat. **78**, 245, 1908.

J. J. Thomson, The nature of γ-rays. Proc. Cambr. Soc. **14**, 540, 1908.

W. H. Bragg, The nature of the γ- and x-rays. Nat. **78**, 271, 293—294, 1908.

G. W. C. Kaye, The selective absorption of Röntgen rays. Proc. Cambr. Soc. **14**, 236—245, 1908.

J. Franck u. **R. Pohl**, Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 489—494, 1908.

E. Marx, Antwort auf die zweite Mitteilung der Herren Frank und Pohl, betreffend die Frage der Geschwindigkeit der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 597—603, 1908.

W. D. Butcher, The measurement of Röntgen rays. Journ. Röntgen Soc. **4**, 36—45, 1908.

H. Bordier, Law of distribution of rays from a Röntgen tube. Arch. d'Électr. Méd. **16**, 299—304, 1908.

C. Barus, Regions of maximum ionization due to gamma radiation. Science **28**, 26—28, 1908.

A. S. Eve, The secondary γ-rays due to the γ-rays of radium *C.* Phil. Mag. **16**, 224—234, 1908.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. Righi, Neuere Anschauungen über die Struktur der Materie. J. A. Barth, Leipzig 1908, 54 S.

N. Campbell, The number of electrons in an atom. Proc. Cambr. Soc. **14**, 287—291, 1908.

G. Le Bas, The unit-stere theory: the demonstration of a natural relation between the volumes of atoms in compounds under corresponding conditions and that of combined hydrogen. Phil. Mag. **16**, 60—92, 1908.

L. Pissarshewski, Atomhypothese und energetische Weltanschauung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 444—451, 1908.

D. F. Comstock, Die Unzerstörbarkeit der Materie und die Abwesenheit exakter Beziehung zwischen den Atomgewichten. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 683—688, 1908.

D. J. Rankin, The potential energy of the elements. Chem. News **97**, 302 bis 303, 1908.

T. E. Thorpe, Das Atomgewicht des Radiums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 443—456, 1908.

W. Crookes, On scandium. Proc. Roy. Soc. **80**, 516—518, 1908.

G. P. Baxter and **J. H. Wilson,** A revision of the atomic weight of lead. Chem. News **98**, 64—65, 78—79, 1908.

E. C. Edgar, On the atomic weight of chlorine. Proc. Roy. Soc. **81**, 216 bis 218, 1908.

C. Auer v. Welsbach, Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente. Monatsh. f. Chem. **29**, 181—225, 1908.

B. Brauner, Über die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 525—527, 1908.

W. Ramsay, A search for possible new members of the inactive series of gases. Proc. Roy. Soc. **81**, 178—180, 1908.

A. W. Stewart, The relation between dielectric constant and chemical constitution. I. Stereoisometric compounds. Journ. chem. soc. **93**, 1059 bis 1061, 1908.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

J. R. Withrow, Influence of temperature on the electrolytic precipitation of copper from nitric acid. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 381—387, 1908.

L. Michaelis, Über binäre Elektroden und elektrochemische Adsorption. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 353—355, 1908.

G. Schulze, Über die elektrolytische Gleichrichtung von Wechselstrom. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 333—347, 1908.

H. T. Barnes and **G. W. Shearer,** Production of hydrogen peroxide from aluminium and zinc. Journ. phys. chem. **12,** 468, 1908.

S. Tschumakow, Beiträge zum Studium der Elektrolyse in Systemen, welche aus $ZnSO_4$, NH_3 und H_2O bestehen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40,** chem. T., 476—479, 1908.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

A. Grau u. **F. Ruß,** Experimentaluntersuchungen über die Luftverbrennung im elektrischen Flammenbogen. Wien. Ber. **117,** 321—351, 353—362, 363—371, 1908.

M. Le Blanc (nach Versuchen von J. H. Davies), Gilt das Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektrischen Entladung? Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 361—366, 1908.

R. Pohl, Der monomolekulare Reaktionsverlauf der Ammoniakzersetzung durch stille Entladung. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 439, 1908.

M. Le Blanc, Der monomolekulare Verlauf der Ammoniakzersetzung durch stille elektrische Entladung. Entgegnung an Herrn Robert Pohl. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 507, 1908.

W. Löb, Über die Einwirkung der stillen Entladung auf feuchten Stickstoff und feuchtes Stickoxyd. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 556—558, 1908.

R. v. Hirsch, Versuche über Gasbildung in Entladungsröhren. Phys. Zeitschr. **9,** 603—606, 1908.

C. C. Hutchins, Effect of cathode rays in changing the colors of certain minerals. Phys. Rev. **27,** 87—89, 1908.

A. Chattock and **A. M. Tyndall,** On the changes of pressure which accompany point discharge through hydrogen, containing oxygen and nitrogen. Phil. Mag. **16,** 24—47, 1908.

E. Warburg, Über Ozonröhren. Berl. Ber. 1908, S. 721.

A. Holt and **E. Hopkinson,** The composition of water vapour by electric sparks. Phil. Mag. **16,** 92—110, 1908.

V. Kohlschütter, Über kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. (Vierte Mitteilung. Entgegnung an die Herren Fischer u. Hähnel.) Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 417—421, 1908.

F. Fischer u. **O. Hähnel,** Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 433—437, 1908.

V. Kohlschütter, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren Fischer und Hähnel über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 437—439, 1908.

R. Nasini e **M. G. Levi,** Sopra ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio. Lincei Rend. **17,** 46—49, 1908.

A. Th. Cameron u. **W. Ramsay,** Die Natur der von Radium-Emanation bewirkten chemischen Änderung. III. IV. Jahrb. d. Rad. u. El. **5,** 235—239, 239—246, 1908.

M. Moulin, Die Ionisation der Gase durch α-Strahlen und die Hypothese der anfänglichen Wiedervereinigung. Le Radium **5,** 136—141, 1908.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

R. Luther, Photochemische Reaktionen. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 445 bis 453, 1908.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. III. Ozonzersetzung durch Licht. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 591—597, 1908.

F. Weigert, Zur thermodynamischen Behandlung photochemischer Prozesse. Zeitschr. f. phys. Chem. **63,** 458—466, 1908.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. III. Journ. phys. chem. **12,** 417—447, 1908.

M. Trautz, Beiträge zur Photochemie. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 270 bis 271, 1908.

R. W. Wood, Note on the photography of very faint spectra. Astrophys. Journ. **27,** 379—381, 1908.

H. Stobbe, Die Photochemie organischer Verbindungen. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 473—483, 1908.

H. Stobbe, Phototropieerscheinungen bei Fulgiden und anderen Stoffen. Lieb. Ann. **359,** 48 S., 1908.

J. Plotnikow, Die photochemische Oxydation des Jodwasserstoffes durch Sauerstoff. Zeitschr. f. phys. Chem. **64,** 215—228, 1908.

A. Byk, Elektrochemische und elektromagnetische Theorien der photochemischen Prozesse. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 460—470, 1908.

G. Ciamician, Sur les actions chimiques de la lumière. Bull. soc. chim. **3,** 1—26, 1908.

G. Ciamician u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. XIII. Chem. Ber. **41,** 1928—1935, 1908.

G. Ciamician e P. Silber, Azioni chimiche della luce. Mem. di Bol. **4,** 3—42, 1907.

H. Bordier et T. Nogier, Recherches sur la cause de l'odeur prise par l'air soumis aux radiations ultra-violettes émises par la lampe à vapeur de mercure. C. R. **147,** 354—355, 1908.

P. Hodge, A study of photo-electric cell containing a fluorescent electrolyte. Phys. Rev. **26,** 540—541, 1908.

K. Schaum, Anwendung der Photochemie auf die Photographie. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 483—488, 1908.

E. Lehmann, Über das Verhältnis von Absorption und Empfindlichkeit bei photographischen Präparaten. Zeitschr. f. phys. Chem. **64,** 89—119, 1908.

W. Scheffer, Mikroskopische Untersuchung photographischer Schichten. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 489—499, 1908.

R. J. Wallace, On the sensitiveness of the photographic plates at different temperatures. Astrophys. Journ. **28,** 39—51, 1908.

P. Villard, Phénomènes pseudophotographiques. Journ. de phys. **7,** 506—520, 1908.

A. P. H. Trivelli, Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes. (Forts.) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 237—257, 273—278, 1908.

A. P. H. Trivelli, A contribution to our knowledge of the solarization phenomenon and some other properties of the latent image. Proc. Amsterdam **11**, 2—29, 1908.

B. Walter, Versuche über die Solarisation photographischer Platten. Ann. d. Phys. **27**, 83—98, 1908.

A. v. Hübl, Die Farbenphotographie. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 499—502, 1908.

H. E. Ives, An experimental study of the Lippmann color photography. Astrophys. Journ. **27**, 325—352, 1908.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

R. Lucas, Bibliographie der radioaktiven Stoffe. Hamburg 1908, 92 S.

W. W. Strong, Radium: its properties, distribution and influence on the atmosphere. Month. Weather Rev. **36**, 64—70, 1908.

A. Debierne, Sur la radioactivité. Bull. soc. chim. **3**, 1—39, 1908.

W. Makower, The radioactive substances, their properties and behaviour. London, K. Paul 1908, 314 S.

W. Engler, Über den Einfluß der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen. Ann. d. Phys. **26**, 483—520, 1908.

E. Meyer and **E. Regener,** Remarks on the paper of Hans Geiger: „The irregularities in the radiation from radioactive bodies.“ Phil. Mag. **16**, 352, 1908.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

G. B. Pegram and **H. W. Webb,** Heat developed in a mass of thorium oxyde, due to its radioactivity. Phys. Rev. **27**, 18—26, 1908.

W. Borodowski, Über die Energie des Radiums. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 460—466, 1908.

W. Duane, On the emission of electricity from the induced activity of radium. Sill. Journ. **26**, 1—13, 1908.

E. Rutherford and **H. Geiger,** An electrical method of counting the number of α-particles from radioactive substances. Proc. Roy. Soc. **81**, 141—161, 1908.

E. Rutherford and **H. Geiger,** The charge and nature of the α-particle. Proc. Roy. Soc. **81**, 162—173, 1908.

Ch. Lattès, Beitrag zum Studium der Strahlung des Poloniums. Le Radium **5**, 97—102, 1908.

H. W. Schmidt, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Bemerkung zur gleichnamigen Arbeit von H. Greinacher. Phys. Zeitschr. **9**, 537—541, 1908.

C. Barus, Regions of maximum ionization due to gamma radiation. Science **28**, 26—28, 1908.

J. A. Mc Clelland, Secondary β-rays. Proc. Roy. Soc. **80**, 501—515, 1908.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

T. E. Thorpe, Das Atomgewicht des Radiums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**, 443—456, 1908.

B. B. Boltwood, Über die Lebensdauer des Radiums. Phys. Zeitschr. **9**, **9**, 502—510, 1908.

R. B. Moore, On the decay of radium emanation when dissolved in water. Proc. Roy. Soc. **80**, 597—598, 1908.

E. Rutherford, Experiments with the radium emanation. 1. The volume of the emanation. Phil. Mag. **16**, 300-312, 1908.

E. Rutherford and **T. Royds,** Spectrum of the radium emanation. Nat. **78**, 220—221, 1908; Phil. Mag. **16**, 313—317, 1908.

A. Th. Cameron and **W. Ramsay,** The spectrum of radium emanation. Proc. Roy. Soc. **81**, 210—213, 1908.

W. Ramsay and **A. Th. Cameron,** The spectrum of radium emanation. Nat. **78**, 245, 1908.

N. V. Sidgwick u. **H. Th. Tizard,** Die anfängliche Umwandlung der Radiumemanation. Proc. chem. soc. **24**, 64, 1908.

W. Ramsay, Die radioaktiven Gase und ihre Beziehung zu den Edelgasen der Atmosphäre. Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 1304—1307, 1908.

W. Ramsay, Les gaz inerts de l'atmosphere et leur dérivation de l'émanation des corps radioactifs. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 237—262, 1908.

J. Dewar, The rate of production of helium from radium. Proc. Roy. Soc. **81**, 280—286, 1908.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Sur la véritable cause du dédoublement de la courbe de désactivation des conducteurs recouverts d'une couche diélectrique et radioactivés avec charge. C. R. **146**, 1205—1208, 1908.

H. L. Bronson, On the relative activity of the emanation and the active deposit from thorium and from actinium. Phil. Mag. **16**, 224—234, 1908.

S. Kinoshita, Condensation of the actinium and thorium emanations. Phil. Mag. **16**, 121—131, 1908.

L. Haitinger u. **K. Ulrich,** Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen. Mitteilung der Radium-Kommission d. K. Ak. d. Wiss. 1. Wien. Ber. **117**, 619—630, 1908.

H. Pawek, Die Herstellung von Radium aus Uranpecherz. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 619—623, 1908.

A. v. Antropoff, Argon als Begleiter radioaktiver Zirkonminerale. Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 585—586, 1908.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

A. Th. Cameron and **W. Ramsay,** The chemical action of radium emanation. III. On water and certain gases. Journ. chem. soc. **93,** 966–992, 1908.

A. Th. Cameron and **W. Ramsay,** The chemical action of radium emanation. IV. On water. Journ. chem. soc. **93,** 992—997, 1908.

A. Th. Cameron u. **W. Ramsay,** Die Natur der von Radium-Emanation bewirkten chemischen Änderung. III. IV. Jahrb. d. Rad. u. El. **5,** 235—239, 239–246, 1908.

Mme. Curie et **Gleditsch,** Action de l'émanation du radium sur les solutions des sels de cuivre. C. R. **147,** 345—349, 1908.

Mme. Curie, Sur la formation de brouillards en présence de l'émanation du radium. C. R. **147,** 397—382, 1908.

R. Nasini e **M. G. Levi,** Sopra ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio. Linc. Rend. **17,** 46—49, 1908.

C. Barus, Region of maximum ionization due to gamma radiation. Science **28,** 26—28, 1908.

W. A. D. Rudge, The action of radium salts on glass. Nat. **78,** 151, 1908.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

Ch. E. S. Phillips, Electrical action of sodium. Nat. **78,** 127, 1908.

A. v. Bartal, Über Tanciens radioaktive Molybdänverbindung. Chem.-Ztg. **31,** 1156–1157, 1907.

J. C. Mc Lennan and **W. T. Kennedy,** On the radioactivity of potassium and othet alkali metals. Phil. Mag. **16,** 377—395, 1908.

J. C. Mc Lennan, Über die Radioaktivität von Kalium und anderen Alkalimetallen. Phys. Zeitschr. **9,** 510—512, 1908.

H. Geitel u. **J. Elster,** Über die Radioaktivität des Bleis. Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Dresden 1907, **2,** 37, 1908.

J. C. Mc Lennan, Bemerkung über die Radioaktivität gewöhnlicher Metalle und über die durchdringungskräftige Strahlung aus der Erde. Phys. Ztschr. **9,** 440—443, 1908.

H. Sjögren och **N. Sahlbom,** Undersökningar af radioaktiviteten hos svenska källvatten. Arkiv för Kem., Min. och Geol. **3,** 28 S., 1908.

R. J. Strutt, Helium and radioactivity in rare and common minerals. Proc. Roy. Soc. **80,** 572—594, 1908.

R. J. Strutt, Radioactive changes in the earth. Chem. News **98,** 73—75, 1908.

J. Joly, On the radium-content of deep-sea sediments. Phil. Mag. **16,** 190—197, 1908.

H. Schlundt, Electroscopic determination of the radium present in some

„Tufa“ deposits from hot springs, Arkansas. Trans. Amer. Electroch. Soc. **12**, 247—252, 1908.

G. Gallo, Radioattività di roccie della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione. Linc. Rend. **17**, 209—214, 1908.

G. C. Ashman, A quantitative determination of the radium emanation in the atmosphere. Sill. Journ. **26**, 119—122, 1908.

S. J. Allen, Radioactivity of a smoke loaden atmosphere. Phys. Rev. **26**, 483—496, 1908.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht.)

Druck von August Pries in Leipzig.

